



# Anisotropie d'agrégats de cobalt

Robert Morel

## ► To cite this version:

Robert Morel. Anisotropie d'agrégats de cobalt. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. tel-00392596

**HAL Id: tel-00392596**

**<https://theses.hal.science/tel-00392596>**

Submitted on 8 Jun 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ GRENOBLE I – JOSEPH-FOURIER

Habilitation à Diriger des Recherches  
Discipline : Physique

Soutenue par :

**Robert Morel**

**Le 18 Mars 2009, à Grenoble**

## Anisotropie d'agrégats de cobalt

Jury :

Véronique Dupuis	Rapporteure
Sylvie Rousset	Rapporteure
Christophe Petit	Rapporteur
Pascal Andreazza	Examineur
Matthieu Jamet	Examineur
Nouari Kebaïli	Examineur
Alain Schuhl	Examineur



Qui sommes-nous ?  
D'où venons-nous ?  
Comment allez-vous ?

LOUIS GAUTHIER  
*Les grands légumes célestes  
vous parlent*



# Table des matières

1.	INTRODUCTION.....	7
2.	AGREGATS DE COBALT .....	9
2.1.	<i>Introduction .....</i>	9
2.2.	<i>Les sources à condensation gazeuse.....</i>	10
2.3.	<i>La source magnétron.....</i>	10
2.4.	<i>Premiers stades de croissance.....</i>	12
2.5.	<i>Dépôt d'agrégats.....</i>	15
2.6.	<i>Structure des agrégats.....</i>	17
3.	ANISOTROPIE DU COBALT .....	21
3.1.	<i>Introduction .....</i>	21
3.2.	<i>Description phénoménologique et grandeur .....</i>	21
3.3.	<i>Origines de l'anisotropie.....</i>	28
4.	ANISOTROPIE D'AGREGATS.....	37
4.1.	<i>Introduction .....</i>	37
4.2.	<i>Anisotropie de surface, mesures sur agrégats uniques .....</i>	38
4.3.	<i>Dispersion des valeurs d'anisotropie.....</i>	39
4.4.	<i>Calcul de la contribution de surface.....</i>	41
4.5.	<i>Calcul de l'anisotropie de particules multimaclées.....</i>	42
4.6.	<i>Calcul par liaisons fortes de l'anisotropie d'agrégats.....</i>	44
4.7.	<i>Anisotropie et moment angulaire d'agrégats.....</i>	44
4.8.	<i>Effet du couplage entre particules .....</i>	46
4.9.	<i>Anisotropie d'échange.....</i>	48
5	CONCLUSION .....	53
6.	PERSPECTIVES .....	55
6.1.	<i>Introduction .....</i>	55
6.2.	<i>Mesures sur particules uniques.....</i>	55
6.3.	<i>Propriétés de transport de systèmes granulaires.....</i>	56
6.4.	<i>Effet du champ électrique sur les propriétés magnétiques.....</i>	58
6.5.	<i>Diagramme de phase magnétique d'agrégats binaires.....</i>	59
6.7.	<i>Croissance d'agrégats en présence d'azote .....</i>	61
	REFERENCES .....	65
	ANNEXES .....	69
A	<i>Modèle cinétique pour la croissance d'agrégats.....</i>	69
B	<i>Représentation de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline.....</i>	71
C	<i>Coefficient spin-orbite.....</i>	73
D	<i>Anisotropie de liaison.....</i>	74
E	<i>Modèle de Néel .....</i>	75



## 1. Introduction

À en croire la règle, le mémoire d'habilitation n'est ni une thèse ni une notice de travaux. En conséquence j'ai décidé de choisir un thème bien circonscrit, à savoir l'anisotropie d'agrégats de cobalt, et de rédiger un document proposant certes un panorama de nos travaux récents, mais surtout une revue de littérature un peu fouillée sur ce qu'est l'anisotropie et comment elle se manifeste dans le matériau massif et dans les agrégats. Le lecteur ne trouvera donc pas ici un exposé chronologique, ni même l'enchaînement des circonstances qui m'ont emmenées à choisir tel, et ensuite tel autre sujet d'étude.

Mes activités de recherches actuelles, et celles de mes proches collègues, portent d'une façon ou d'une autre sur les agrégats ferromagnétiques. Nous avons au cours de ces dernières années conçu et assemblé une source d'agrégats par condensation en phase gazeuse puis, en y mettant le temps et les efforts nécessaires, construit un bagage de connaissances sur les agrégats magnétiques, leur structure, leurs propriétés. Malgré cela l'agrégat magnétique reste encore et toujours un objet de questionnement dont nous sommes très loin d'avoir percé tous les mystères, ni même exploré toutes les facettes.

S'agissant des effets de taille dans les petites particules, le plus fondamental est sans doute l'évolution de l'aimantation et de l'ordre magnétique qui le sous-tend. Des travaux initiés aux débuts des années '90 par déflexion Stern-Gerlach d'agrégats ont permis de mesurer le moment magnétique dans les métaux de transition, où l'on observe le passage graduel du moment atomique tel que prédit par les règles de Hund à un moment proche du massif lorsque la particule comporte quelques centaines d'atomes. Ces travaux ont rapidement été suivis d'études théoriques reliant les oscillations d'aimantation entre ces deux limites à l'évolution de la structure de bande et à des effets de surface et de couche.

Si l'on compare la variation de l'aimantation et la variation de l'anisotropie, on constate que dans le second cas elles sont beaucoup plus importantes : là où, dans le cobalt, l'aimantation en fonction de la taille varie de 25%, l'anisotropie varie de 400%. La variation d'anisotropie magnétocristalline est aussi observée jusqu'à des tailles plus importantes puisque ce n'est qu'au-delà de 1500 atomes que sa valeur est à peu près celle du massif, alors que les effets de taille de l'aimantation n'existent que pour des particules inférieures à 500 atomes.

L'anisotropie est aussi beaucoup plus sensible à la structure. Alors que le cobalt *hcp* et le cobalt *bcc* ont sensiblement la même aimantation, leurs anisotropies magnétocristallines diffèrent par presque trois ordres de grandeurs. Si on ajoute à cela l'anisotropie de surface, facilement cent fois plus élevée que l'anisotropie de volume, on peut s'attendre à trouver pour des particules en matrice un comportement extrêmement riche.

Notre objectif dans ce mémoire est de passer en revue les différentes manifestations de l'anisotropie dans le cobalt massif et sous forme d'agrégats. Il va de soit que, dans le cas du massif, le formalisme est infiniment mieux développé. L'observation que, dans un monocristal, les axes de facile aimantation correspondent à des directions cristallographiques données permet, sur la base de la théorie des groupes, d'énoncer un modèle phénoménologique applicable en toute situation, et où il n'y a plus qu'à mesurer la valeur des paramètres pour un matériau donné. De même, la périodicité du cristal permet le calcul de la structure de bande dont on tire les valeurs théoriques des mêmes coefficients d'anisotropie.

L'anisotropie de petites particules est en comparaison beaucoup moins bien caractérisée. La mesure, que ce soit sur des assemblées de particules ou sur des particules uniques, ne donne accès qu'à l'anisotropie effective et ce n'est que dans le meilleur des cas que l'on pourra dissocier les contributions relatives de la surface et du volume. Quant aux calculs théoriques d'anisotropie de particule, il n'y a encore que peu d'exemples sur des agrégats nanométriques. Malgré cela, la question de l'anisotropie de petites particules est centrale à bien des égards. Bien plus que l'aimantation, c'est l'anisotropie qui détermine l'usage et l'utilité d'un matériau magnétique. Ceci prend une dimension quasi dramatique dans le cas des agrégats où la catastrophe superparamagnétique, réel frein à



l'utilisation de particules magnétiques de taille inférieure à 10 nm, pose un défi dont la solution reste à trouver.

Le présent mémoire comporte quatre principaux chapitres. Le premier porte sur les agrégats de cobalt, avec une présentation de la source d'agrégats par pulvérisation cathodique que nous utilisons. Cette source est construite sur le principe de celle développée à Freiburg par Hellmut Haberland et son équipe, qui nous a d'ailleurs grandement aidé dans sa réalisation. J'en décrirai le fonctionnement, les possibilités, de même que la structure des dépôts et des particules.

Le second chapitre est une revue de littérature sur l'anisotropie du cobalt. Y sont brièvement rappelés les formalismes permettant de décrire les anisotropies magnétocristalline, magnétoélastique, de forme et d'interface. À chaque fois sont présentées les valeurs mesurées dans le cobalt et les différents paramètres et constantes propres à cet élément.

Le troisième chapitre porte sur l'anisotropie d'agrégats de cobalt. On y verra que si celle-ci présente une grande variabilité et des valeurs qui peuvent être élevées, la mesure sur une assemblée de particules ne donne accès qu'à une valeur effective dont il est difficile de déterminer l'origine et la nature exacte. Une telle possibilité est cependant offerte par la mesure  $\mu$ SQUID, que nous avons mis en œuvre pour la mesure d'anisotropie d'agrégats cœur-coquille.

Cette revue est complétée par un énoncé succinct de quelques travaux ou pistes de recherches dans lesquels nous nous sommes engagés récemment.

Les travaux présentés dans ce mémoire sont, on s'en doutera, le résultat d'un travail d'équipe. Parmi les collègues ayant contribué, le plus souvent de façon déterminante, aux travaux cités je souhaiterais remercier Ariel Brenac, qui est depuis le début le véritable moteur de l'activité Agrégats déposés, de même que Frédéric La Rizza, Céline Portemont, Lucien Notin, Damien Le Roy et Irina Groza qui tous, à un moment ou un autre, ont partagé l'aventure.

## 2. Agrégats de cobalt

### 2.1. INTRODUCTION

A ce jour, les techniques d'élaboration par gravure ne permettent pas facilement d'obtenir des particules de tailles inférieures à 10 nm. Pour atteindre cette gamme de tailles il est préférable d'avoir recours à l'assemblage d'atomes. Les trois principales voies d'élaboration sont le dépôt atomique sur surface, la synthèse par voie chimique, et la condensation en phase gazeuse. Ces techniques sont complémentaires, dans la mesure où les caractéristiques des agrégats et leur capacité d'organisation sont différentes (Fig. 2.1). Le dépôt atomique permet notamment d'obtenir des réseaux de particules avec de faibles distributions en taille. Par exemple le dépôt de cobalt sur Au(788) donne lieu à une forte densité d'îlots de cobalt ( $4 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ ) de faible épaisseur, qui en plus possèdent une anisotropie perpendiculaire avec une faible dispersion [wei05]. Ces caractéristiques sont intéressantes pour l'enregistrement magnétique. Cependant, la nature et la préparation du substrat étant déterminantes, il est plus difficile d'intégrer ces particules à des dispositifs plus complexes.

La synthèse par voie chimique permet pour sa part l'obtention de quantités importantes d'agrégats, en solution. Ils sont faciles à manipuler et dans certains cas l'interaction entre les ligands qui les recouvrent entraîne une organisation spontanée des particules déposées, pour former des réseaux à grande échelle [pet98] [sun92]. Les particules obtenues par voie chimique ont cependant un comportement magnétique complexe, souvent dû à la présence de ligands organiques qui modifient sensiblement le magnétisme à la surface [del07].

La synthèse par condensation en phase vapeur permet quant à elle d'obtenir des particules dont les propriétés magnétiques se rapprochent de celles du massif. Ce type de source pouvant de plus être facilement intégré à un bâti de dépôt, elle est bien adaptée à la réalisation de structures complexes. L'exemple le plus probant en est donné par l'élaboration par lithographie de boucles  $\mu\text{SQUID}$  pour la mesure des propriétés magnétiques d'agrégats uniques [jam01a]. À la différence des deux précédentes méthodes, les agrégats obtenus par condensation en phase gazeuse sont plus difficiles à organiser en réseau. Bien qu'il soit facile de les déposer sur de grandes surfaces, de façon homogène, les particules se répartissent le plus souvent au hasard [mor03]. Il existe quelques contre exemples, par exemple des agrégats d'or de trois nanomètres déposés sur graphite qui, du fait de leur grande mobilité, s'assemblent autour de défauts de surface préalablement créés par faisceau ionique [bar02].

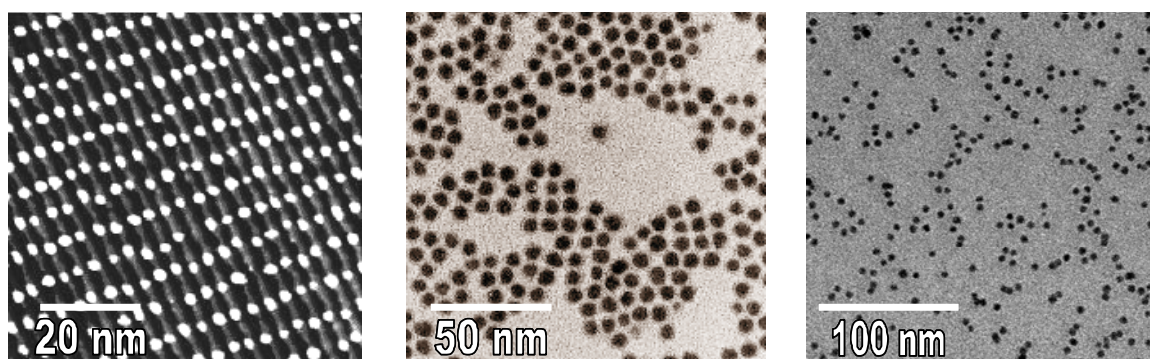


FIG. 2.1. À gauche : Agrégats de cobalt de quelques centaines d'atomes obtenus par dépôt atomique sur or [wei05] ; Au milieu : Agrégats de cobalt de 6 nm obtenus par synthèse par voie chimique [pet98] ; À droite : agrégats de cobalt de 5 nm obtenus par condensation en phase vapeur [mor03].

## 2.2. LES SOURCES A CONDENSATION GAZEUSE

La croissance d'agrégats par condensation en phase vapeur procède en trois étapes : au départ, il s'agit de générer une vapeur atomique de l'élément à agréger. Cette vapeur est ensuite trempée, de façon à initier la croissance d'agrégats par collisions d'atomes et évacuer l'énergie libérée lors de l'agrégation. Lorsque la croissance est terminée, ou lorsque l'on veut la stopper, les particules sont évacuées de la région où la croissance prend place.

Différents types de sources d'agrégats par condensation gazeuse correspondent à autant de façons de réaliser ces trois opérations<sup>1</sup> :

Dans une source à détente supersonique le métal est chauffé dans un creuset et les atomes évaporés sont entraînés par un gaz rare froid au travers d'une buse [sat80]. Les conditions de pression en amont – de l'ordre de 1 bar – et en aval, ainsi que la géométrie de la buse, entraînent un refroidissement extrêmement rapide du mélange gazeux ( $10^7$  -  $10^{10}$  K/s) par détente adiabatique et la croissance d'agrégats [bre87] [mil88]. Ce type de source a l'avantage de présenter un fonctionnement que décrit bien la théorie cinétique des gaz et permet d'obtenir des flux intenses d'agrégats de métaux à bas point de fusion, dont la taille dépasse cependant rarement 3 nm.

La source pulsée à ablation laser permet de s'affranchir de certaines des limites de la source à détente supersonique [die81] [mil90]. La vapeur atomique est obtenue par ablation laser, ce qui permet de déposer localement une bien plus grande quantité d'énergie que par chauffage. De ce fait la gamme de matériaux qu'il est possible d'utiliser est quasiment illimitée. Une deuxième amélioration apportée par ce type de source est l'utilisation d'un jet de gaz rare pulsé pour refroidir la vapeur – au lieu d'une injection en continu – ce qui permet d'atteindre des vitesses de trempe comparables à celle d'une source à détente supersonique, d'où des agrégats plus gros, comptant plusieurs centaines d'atomes [mel95]. Cette source a donné lieu à la mise au point d'un mode d'élaboration de nanostructures par dépôt d'agrégats de basse énergie (LECBD – Low Energy Cluster Beam Deposition) qui est véritablement à l'origine de l'étude et l'utilisation en matrice de particules préformées [mel93].

Une variante moins sophistiquée de la source à ablation laser est la source PACIS (Pulsed Arc Cluster Ion Source), où le laser est remplacé par un arc électrique entre deux électrodes [sie90]. Dans sa version ACIS où l'injection de gaz et l'érosion de l'électrode métallique sont en mode continu [met01] cette source délivre un flux extrêmement intense (5 nm/s en quantité déposée) d'agrégats dont les tailles moyennes, dans le cas du cobalt, atteignent 12 nm [ban06].

## 2.3. LA SOURCE MAGNETRON

Dans la source à condensation gazeuse que nous utilisons la vapeur atomique est obtenue par un canon à pulvérisation cathodique de type magnétron. Cette source a été développée par l'équipe du Dr. Haberland, de l'université de Freiburg [hab92]. Un schéma du dispositif est présenté à la figure 2.2. Les avantages premiers de ce type de source sont la facilité d'utilisation, permettant par exemple de passer rapidement d'un type de matériau à un autre ; le haut flux de particules qui permet des dépôts rapides, sans contraintes liées à la dérive possible de la source ; la possibilité de fabriquer des agrégats de toute nature (métaux simples, alliages, semi-conducteurs...) ; et finalement la forte proportion d'agrégats chargés, qui permet l'utilisation d'un spectromètre à temps de vol sans ioniser les particules.

Outre l'utilisation de la pulvérisation cathodique, la source magnétron se distingue par le mode de trempe du gaz. La pulvérisation impose en effet une limite supérieure à la pression à l'intérieur de la source : plus la pression augmente, plus la tension à laquelle doit être portée la cible pour maintenir le plasma est élevée. En pratique il est difficile de dépasser 0.2 mbar, sans quoi les tensions trop fortes engendrent des claquages électriques. Or, cette pression n'est pas suffisante pour alimenter une buse à détente supersonique. Elle est par contre suffisante pour entraîner un nombre de collisions suffisant

<sup>1</sup> Un aperçu pédagogique de plusieurs types de source est présenté sur le site <http://homepages.ed.ac.uk/prrls02/projects/ssn.html>, de l'Université d'Édimbourg.

pour qu'il y ait 1) formation de germes d'agrégats et 2) thermalisation de ces germes, qui croîtront alors jusqu'à atteindre une taille où ils sont thermiquement stables.

L'intérêt premier de la source à pulvérisation cathodique est l'obtention d'un flux d'agrégats plus intense qu'avec la plupart des autres méthodes physiques. On notera aussi qu'avec cette source une partie importante du faisceau – environ 30% – est

constitué d'agrégats chargés, ce qui simplifie considérablement la mesure des spectres de temps de vol, tel qu'exposé plus loin. Elle est utilisée pour la fabrication d'agrégats de métaux de transition [chu00] [hab92], de métaux nobles [hal97] [hoh94], d'éléments plus légers [hal97], et, paradoxalement, elle est couramment utilisée pour la production d'agrégats magnétiques [pen98] [yam98] [hih98] [bai05] [xu05] [sta02] [mor03].

La croissance d'agrégats par pulvérisation cathodique sous pression élevée a d'abord été réalisée dans des sources statiques, sous cloche [gra76], où les agrégats se déposaient librement sur un porte-échantillon ou sur les parois. Ce type d'expérience a été déterminant pour établir la pertinence et les possibilités offertes par croissance d'agrégats par voie physique. Cependant, aussi bien pour l'étude des agrégats que pour leur utilisation il est nécessaire de disposer d'une source à fonctionnement continu, produisant un faisceau d'agrégats stable et pilotable sur une période de plusieurs minutes.

Le détail de la source est présenté à la figure 2.2 et l'ensemble du bâti ultravide à la figure 2.3. La cible à pulvériser, un disque de 5 cm de diamètre, en orange sur la figure 2.2, est placée sur une tête de pulvérisation cathodique magnétron insérée dans une enceinte cylindrique à double parois refroidi par une circulation d'azote liquide. La partie avant du piège froid est fermée par un diaphragme qui permet de régler la pression dans la source indépendamment des débits de gaz. La tête magnétron est elle même montée sur une tige creuse, ouverte par l'arrière vers l'extérieur, par laquelle sont amenés l'argon, l'alimentation électrique et l'eau pour le refroidissement. L'ensemble du magnétron est mobile dans le piège froid, permettant ainsi de varier la longueur de la zone de nucléation. Lorsque le magnétron est en fonctionnement, avec une puissance de 100 W, la température mesurée sur la face avant du piège froid varie entre 90 K et 125 K selon la distance magnétron - diaphragme et la valeur des autres paramètres de source.

Le plasma est obtenu en établissant une pression d'argon de quelques dizaines de mbar dans le piège et en appliquant une tension de quelques centaines de volts à la cible. Le champ magnétique généré par un assemblage d'aimants, derrière la cible, permet de confiner le plasma et de l'éroder plus ou moins uniformément avec une puissance plasma entre 30 et 100 W, selon la nature de la cible. La pulvérisation de matériaux magnétiques à forte perméabilité pose cependant une difficulté : la cible écrante le champ magnétique, qui chute, à la surface de la cible, de 850 à 330 Oe. Cette réduction se traduit par un rendement de pulvérisation diminué et par une érosion moins homogène de la cible. Malgré cela la pulvérisation cathodique permet une grande souplesse dans le choix du matériau de la cible, qui peut tout aussi bien être isolant ou conducteur.

Les agrégats formés dans la source sont entraînés par le flux d'argon dans une suite d'enceintes ultravide. À la sortie de la source, le faisceau d'agrégats est recueilli par un écorceur et dirigé vers une seconde chambre. Cette chambre contient un jeu de plaques polarisées qui, en déviant les agrégats chargés, permet d'en mesurer la vitesse.

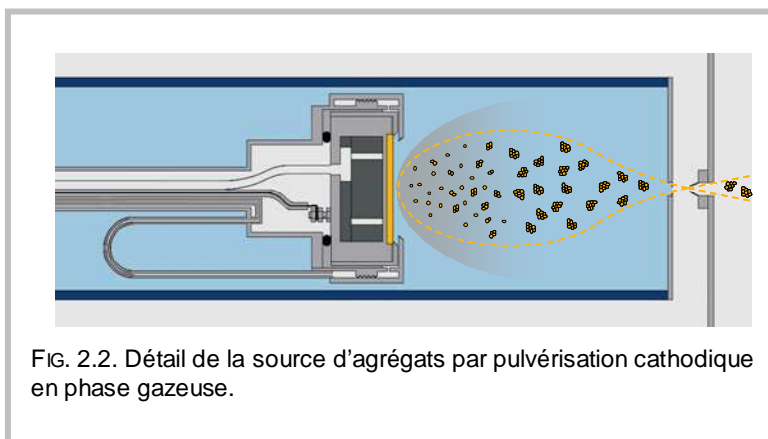


FIG. 2.2. Détail de la source d'agrégats par pulvérisation cathodique en phase gazeuse.

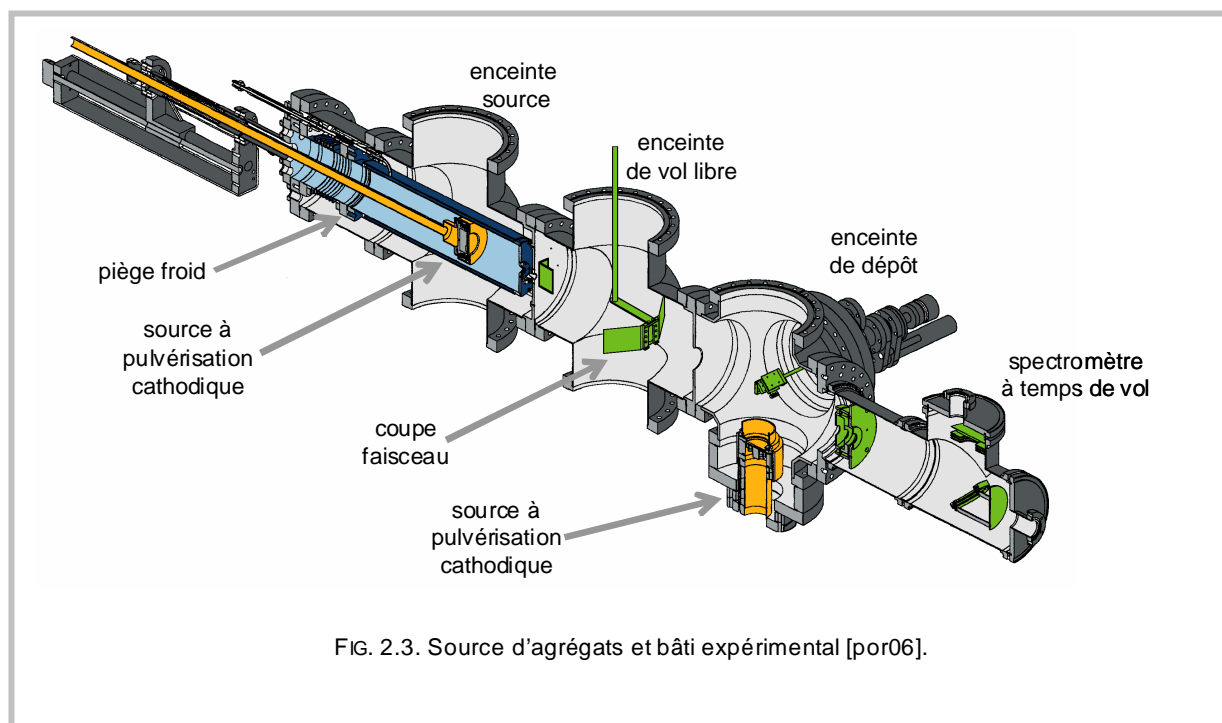


FIG. 2.3. Source d'agrégats et bâti expérimental [por06].

Plus en aval dans la source, un coupe faisceau peut être inséré dans le flux d'agrégats. Il s'agit d'une plaque large munie d'une fente réglable, animée d'un mouvement oscillant. En ajustant la largeur de la fente on diminue de façon contrôlée par un facteur de l'ordre de 100 le flux de particules. Ce dispositif permet de contrôler la densité de particules déposées sur une gamme qui s'étend de quelques agrégats par micron carré jusqu'à la couche complète, avec des temps de dépôt qui varient de quelques secondes à quelques minutes. Sachant que des dérives dans la taille et le flux d'agrégats sont inévitables dues aux dérives thermiques et, surtout, aux dérives en pression, ces durées relativement courtes nous assurent une homogénéité satisfaisante des dépôts.

La troisième enceinte est l'enceinte de dépôt proprement dite, où sont installés le porte échantillon, une balance à quartz pour les mesures de flux, de même que deux canons de pulvérisation cathodique supplémentaires. Cette configuration permet l'élaboration de structures relativement complexes, tant avant qu'après le dépôt d'agrégats, en conservant l'échantillon sous ultravide y compris lors des changements de cibles.

La quatrième et dernière enceinte du dispositif contient un spectromètre à temps de vol. Il est constitué d'un groupes de grilles pour l'accélération des agrégats, d'un miroir électrostatique pour défléchir les particules – et ainsi s'affranchir des agrégats neutres – et d'un détecteur utilisant une galette de micro-canaux. Etant donnée la forte proportion d'agrégats naturellement chargés présents dans le faisceau il n'est pas nécessaire d'avoir recours à un laser pour la photo ionisation des particules. L'application de pulses rapides aux grilles d'accélération, à la fréquence de 100 Hz, permet un taux de comptage tel qu'un spectre de distribution de tailles s'acquiert en quelques minutes à peine. La détection des seuls agrégats naturellement positifs cependant pose la question de la similarité entre les distributions d'agrégats positifs, neutres ou négatifs, sur laquelle nous reviendrons plus loin.

## 2.4. PREMIERS STADES DE CROISSANCE

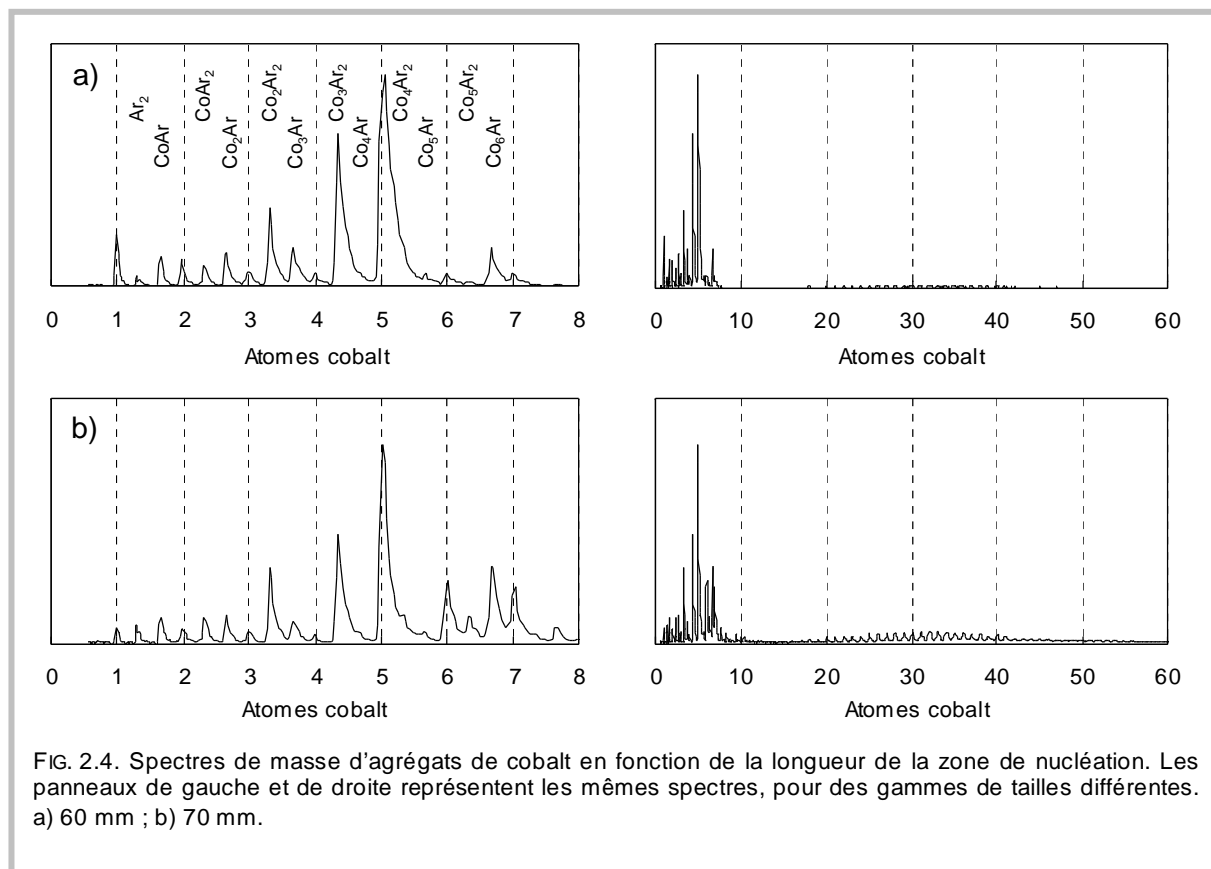
Bien que notre spectromètre à temps de vol ne soit pas optimisé pour cette gamme de tailles – il est trop court – il est néanmoins possible d'observer les distributions de taille des plus petits agrégats avec une résolution atomique. Les spectres de masse, exprimés en nombre d'atomes de cobalt, sont présentés à la figure 2.4 pour des agrégats de cobalt obtenus en augmentant graduellement la distance entre la tête magnétron et l'extrémité de la source, avec une pression d'argon de 0.5 mbar, un débit d'argon de 80 sccm et une puissance magnétron de 50 watt. Aux plus petites distances, on observe que

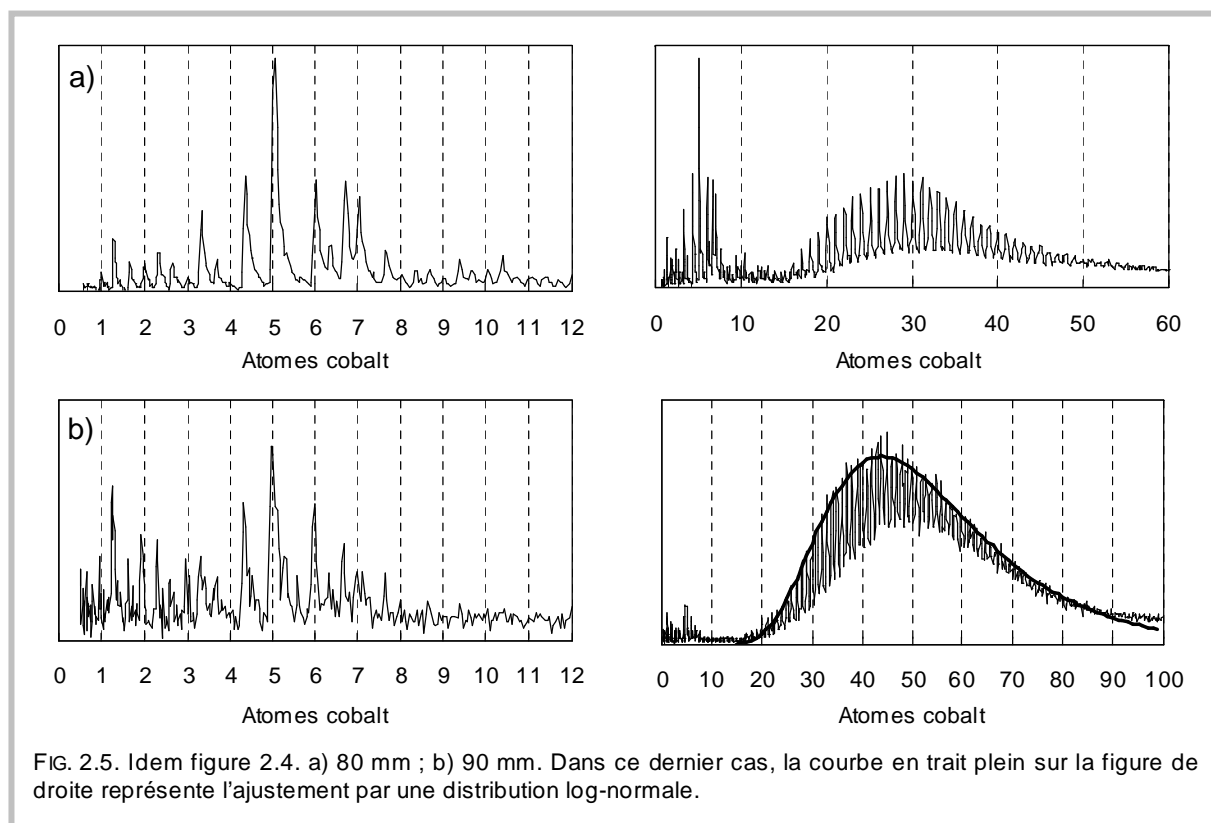
la taille n'excède pas 10 atomes et que les agrégats mixtes CoAr sont très nombreux. L'indexation des spectres n'est pas sans ambiguïté puisque, avec un rapport de masse de 0.678,  $\text{Co}_2$  et  $\text{Ar}_3$  sont indiscernables aux toutes petites tailles. Nos résultats indiquent néanmoins que les agrégats les plus nombreux, au départ de la croissance, sont ceux comportant un dimère d'argon de même que l'agrégat  $\text{Co}_5$ .

Les agrégats d'argon sont formés d'un cœur  $\text{Ar}_2^+$  ou  $\text{Ar}_3^+$  autour duquel s'agrègent d'autres atomes, liés par l'interaction de van der Waals entre dipôles induits. L'énergie de liaison d'un cœur  $\text{Ar}_2^+$  est de 1.25 eV et l'énergie de liaison des atomes supplémentaires de l'ordre de 0.2 eV, décroissant rapidement avec la taille. Les agrégats Ar neutres sont probablement beaucoup moins abondants étant donnée la faible énergie de liaison de la molécule  $\text{Ar}_2$ , qui n'est que de 0.012 eV [gan89].

D'autre part, l'existence d'agrégats mixtes MAr de petite taille est commune à bien des systèmes ( $\text{CoAr}^+$  [qia97] ;  $\text{CuAr}^+$ ,  $\text{AgAr}^+$ ,  $\text{AuAr}^+$  [wal01] ;  $\text{VAr}^+$  [fie04] ;  $\text{NbAr}^+$  [fie05] ;  $\text{FeAr}^+$  [mil91]). Elle n'est observée que dans les premiers stades de la croissance, où elle est associée à des agrégats froids et métastables [mil91] [les89], et résulte comme dans les agrégats de gaz rares de l'interaction électrostatique. Plusieurs études théoriques indiquent dans ces conditions la formation d'une cage d'atomes de gaz rares autour d'un ion  $\text{M}^+$  [ash92] [bas95]. Dans le cas du cobalt l'énergie de liaison de l'argon est inférieure à 0.1 eV, bien moindre que l'énergie de liaison des atomes de cobalt qui vaut 2.2, 2.4 et 3.1 eV pour  $\text{Co}_3^+$ ,  $\text{Co}_4^+$  et  $\text{Co}_5^+$  [min96].

Puisque les agrégats d'argon ont une faible énergie de liaison et parce que les atomes d'argon sont faiblement liés au cobalt nous indexons les spectres en faisant l'hypothèse que le cobalt est toujours majoritaire, tel que présenté à la figure 2.4a. Dans les spectres que nous observons le nombre d'agrégats mixtes – comptants un ou deux atomes d'argon – par rapport au nombre d'agrégats Co purs varie de façon irrégulière avec la taille du cœur Co. La proportion d'agrégats mixte est maximale pour les noyaux  $\text{Co}_3^+$ , qui sont quasiment toujours accompagnés d'argon, et décroît ensuite avec la taille. On remarque d'autre part que les agrégats  $\text{Co}_5^+$  et  $\text{Co}_7^+$  sont le plus souvent des agrégats purs, non décorés d'argon. Ces variations irrégulières sont aussi observées pour des agrégats FeAr, NiAr et





NbAr. Par comparaison avec la réactivité de tous ces agrégats avec l'hydrogène, dont la variation avec la taille est très semblable, il a été suggéré que l'argon s'adsorbe préférentiellement là où les atomes métalliques possèdent une faible coordination [kni92].

Lorsque l'on augmente la distance entre le magnétron et la sortie du piège froid, il apparaît un second régime de taille qui est associé au passage d'une croissance par adjonction d'atomes à une croissance par coalescence d'agrégats (Fig. 2.4) [chu00] [sol82]. Les plus petits agrégats observés dans ce régime comptent une quinzaine d'atomes, lesquels croîtront jusqu'à former rapidement des particules de plusieurs milliers d'atomes. On note aussi que pour les agrégats comptant plus d'une dizaine d'atomes l'argon n'est plus observé dans les spectres. Le mode de croissance par coalescence a aussi pour conséquence de générer des distributions de tailles log-normale [gra76]. Pour illustration, la distribution de la figure 2.5b a été ajustée avec une log-normale centrée sur 45 atomes et d'écart-type égal à 0.4. Bien que la forme de la distribution de taille soit ici très bien reproduite, il n'est pas rare aux plus grandes tailles que nous observions des distributions plus complexes, multimodales, semblant résulter de la superposition de plusieurs « canaux » de croissance dans la source.

Contrairement à d'autres observations, les spectres de masses que nous mesurons ne présentent pas de nombres magiques permettant d'identifier la structure des agrégats [pel94] [liu01]. Cela tient au fait que nous mesurons la distribution d'agrégats naturellement chargés : Avec un dispositif où des agrégats neutres sont photo ionisés à l'aide d'un laser, il est possible d'accorder l'énergie des photons pour sonder la stabilité relative des agrégats. Dans les métaux de transition, les structures les plus stables sont celles à géométrie compacte, là où la couche externe d'atomes est complète. Ces agrégats à couche complète auront un seuil de photo ionisation plus élevé qui se traduit par un minimum local dans le spectre d'abondance. Dans notre cas, le nombre d'agrégats détectés pour une taille donnée ne renseigne pas vraiment sur la stabilité. Nous verrons cependant que la microscopie électronique nous permet de déterminer sans aucune ambiguïté la structure interne des agrégats plus gros.

De façon générale l'explication du mode de croissance des petits agrégats est à rechercher, d'une part, dans le calcul de la structure et de la stabilité des tous petits agrégats et, d'autre part, dans l'étude des mécanismes de nucléation et croissance. Nous avons déjà évoqué le calcul de la formation d'agrégats

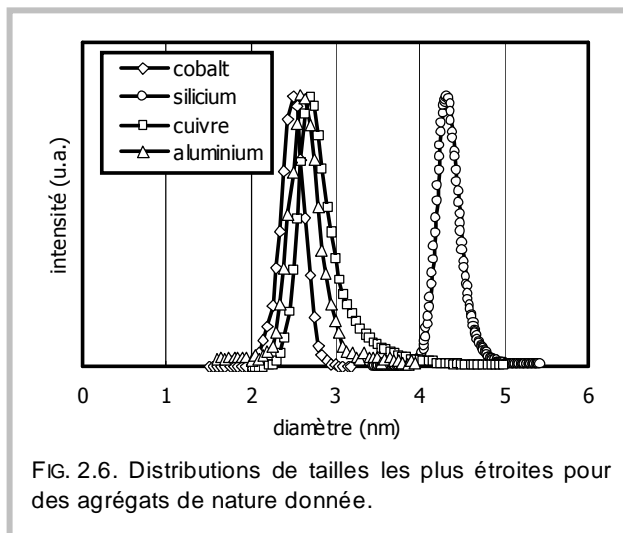
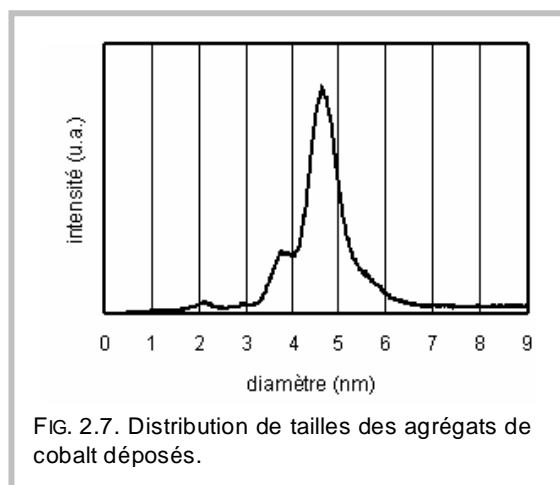
de gaz rares autour d'un ion métal et il existe en outre des études de la structure de petits agrégats de cobalt neutres [agu06] [rod03] [agu00]. Ces calculs nous renseignent sur les formes et les structures des agrégats à l'équilibre ou sur certaines autres propriétés électroniques d'importance, telles que l'évolution du moment magnétique ou l'apparition du caractère métallique. Cependant, en l'état actuel ils ne nous permettent pas d'interpréter la physique à l'origine des comportements que nous observons. Nous reviendrons sur cet aspect après la description des dépôts d'agrégats et de leur structure.

## 2.5. DEPOT D'AGREGATS

La taille maximale des agrégats obtenus avec la source à condensation en phase gazeuse atteint, pour la plupart des matériaux utilisés, cinq ou six nanomètres. Cette gamme permet de couvrir les tailles où se manifestent plusieurs effets de taille du magnétisme ou des propriétés de magnéto transport.

Le plus souvent les mesures expérimentales s'effectuent sur des assemblées de particules. Il est de ce fait important de maîtriser la largeur des distributions de taille, que l'on voudra aussi étroite que possible. Quelques exemples de distributions particulièrement étroites sont présentés à la figure 2.6 pour plusieurs types d'agrégats. Les largeurs à mi-hauteur pour ces distributions sont inférieures à 15%, ce qui, comparé à d'autres moyens d'élaboration de particules de tailles similaires, est faible. En pratique cependant le réglage de la source s'avère délicat et il est difficile d'optimiser en même temps la taille, la largeur de la distribution et le flux de particules. Les distributions présentées à la figure 2.6 sont obtenues pour des réglages de source où celle-ci est peu stable et où les flux d'agrégats sont faibles, si bien qu'il est difficile de déposer une quantité importante de ces agrégats. En pratique, les distributions de tailles des agrégats déposés sont plutôt semblables à celle présentée à la figure 2.7. Bien que la largeur à mi-hauteur soit encore de l'ordre de 15%, la distribution présente une ou deux épaules à des tailles supérieures ou inférieures à la taille médiane.

Le flux d'agrégats, en régime stable, est de l'ordre de 0.04 nm par seconde. Pour des agrégats de quatre ou cinq nanomètres on dépose ainsi une monocouche en moins de deux minutes. Cependant, dans bien des cas, on souhaitera déposer de façon contrôlée de toutes petites quantités de particules.



En activant le coupe faisceau le flux d'agrégats est divisé d'un facteur 80, ce qui permet de réaliser des couches d'agrégats très en deçà du seuil de percolation. Deux exemples sont donnés à la figure 2.8. L'image de gauche, obtenue en microscopie électronique, montre un dépôt d'agrégats de cobalt de 5 nm obtenu en quelques secondes sur pellicule de carbone avec une densité de 3000 particules par micron carré (soit environ  $1/10^{\text{ème}}$  de la densité à la percolation). L'image de droite, obtenue par AFM, montre un dépôt d'agrégats de cobalt de 6.5 nm sur  $\text{SiO}_2$  obtenu avec le coupe faisceau, dont la densité est de 30 particules par micron carré. Dans les deux cas on constate qu'il n'y a pas de tendance à la coalescence ou à la formation d'amas.



Le cliché de microscopie électronique permet d'autre part de vérifier si la distribution de tailles des agrégats déposés est similaire à celle mesurée par temps de vol. Deux distributions de tailles, très semblables, mesurées par l'une et l'autre méthode pour un même dépôt sont présentées à la figure 2.9. Cette observation est d'importance dans la mesure où le temps de vol ne détecte que les agrégats portant une charge positive, agrégats qui ne constituent que le tiers des particules déposées. Ainsi, la distribution de taille ne semble pas dépendre de l'état de charge malgré les différences qui pourraient exister lors de la nucléation, selon l'état de charge du noyau.

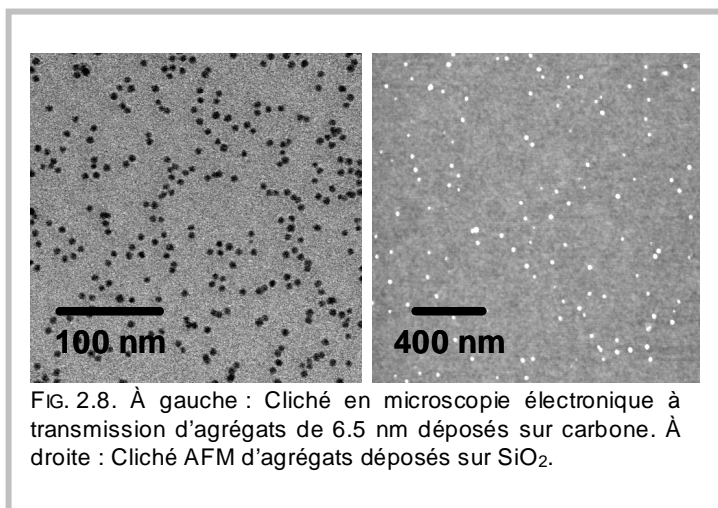


FIG. 2.8. À gauche : Cliché en microscopie électronique à transmission d'agrégats de 6.5 nm déposés sur carbone. À droite : Cliché AFM d'agrégats déposés sur SiO<sub>2</sub>.

La distribution de taille des agrégats déposés sur SiO<sub>2</sub> ne peut pas par contre être obtenue par AFM à cause de la résolution plus faible et des effets de convolution de pointe. L'allure du dépôt étant cependant très similaire à ce qui est observé sur carbone, cela laisse supposer que la mobilité des agrégats est semblable sur les deux surfaces.

La vitesse des agrégats au moment du dépôt est mesurée à l'aide des deux plaques déflectrices à l'entrée de la chambre de vol libre. En mesurant la tension qu'il faut appliquer à ces plaques pour que les agrégats soient défléchis hors de l'orifice d'entrée du temps de vol, il est facile de calculer leur vitesse initiale. On trouve ainsi que les agrégats ont en moyenne une vitesse comparable à la vitesse de sortie du gaz rare au niveau du diaphragme, soit  $\sim 300$  m/s. Cette vitesse, relativement faible, nous place d'emblée dans un régime de soft landing lorsqu'il s'agit de déposer les agrégats sur un substrat [hab95] : L'énergie cinétique par atome de cobalt est, dans notre cas, inférieure à 0.1 eV/atome. À ces énergies les agrégats se déposent sans dommage ni déplacement d'atomes du substrat, alors que pour des énergies de l'ordre de 1 eV/atome il y a réorganisation de l'agrégat (et possiblement épitaxie avec le substrat), formation d'un cratère et amorphisation lorsque l'énergie atteint 10 eV/atome.

D'autre part, dans le régime soft landing les agrégats pourraient être mobiles. Il y a cependant tout lieu de croire que la mobilité est réduite du fait, déjà évoqué, de l'absence d'amas et, d'autre part, du fait

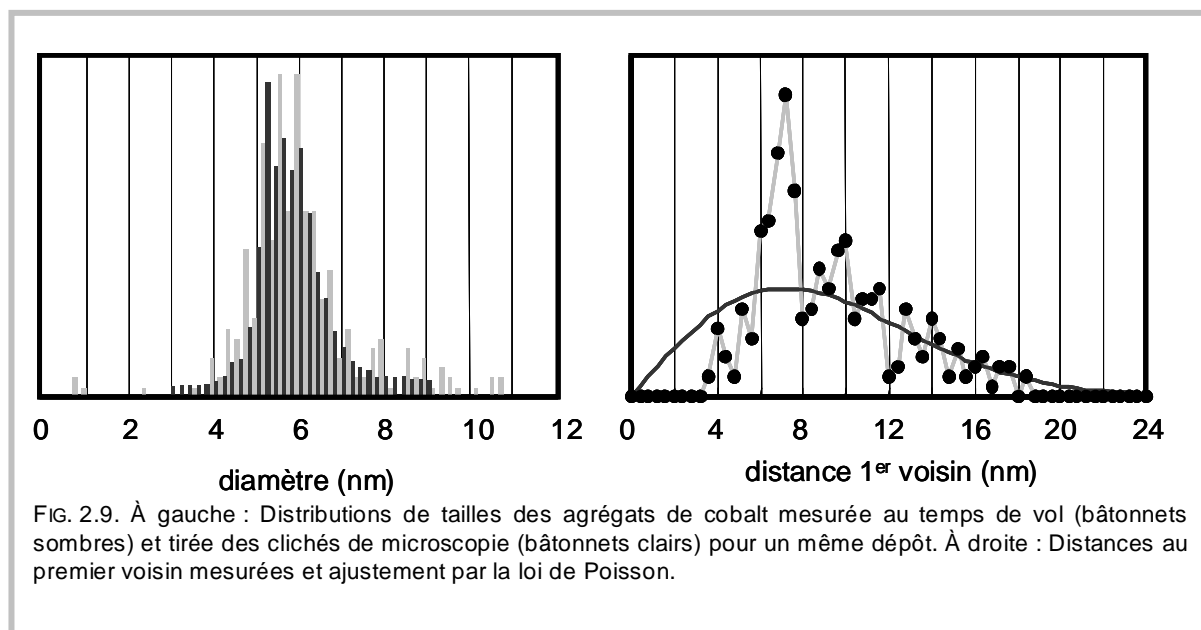


FIG. 2.9. À gauche : Distributions de tailles des agrégats de cobalt mesurée au temps de vol (bâtonnets sombres) et tirée des clichés de microscopie (bâtonnets clairs) pour un même dépôt. À droite : Distances au premier voisin mesurées et ajustement par la loi de Poisson.

que la répartition des agrégats sur la surface est celle attendue pour un dépôt aléatoire. Dans ce cas la distribution des distances au premier voisin est une loi de Poisson qui dépend de la seule densité sur la surface sans aucun paramètre ajustable autre que le nombre de particules. La figure 2.9 présente la distribution mesurée sur un cliché en microscopie électronique et son ajustement par une loi de Poisson. L'accord est excellent au-delà de 8 nm et la différence aux petites distances est due à un effet géométrique : les agrégats en coïncidence, que ce soit lors du dépôt ou après diffusion sur la surface, se placent côte à côte à une distance égale au diamètre moyen, ce qui entraîne un pic de la distribution.

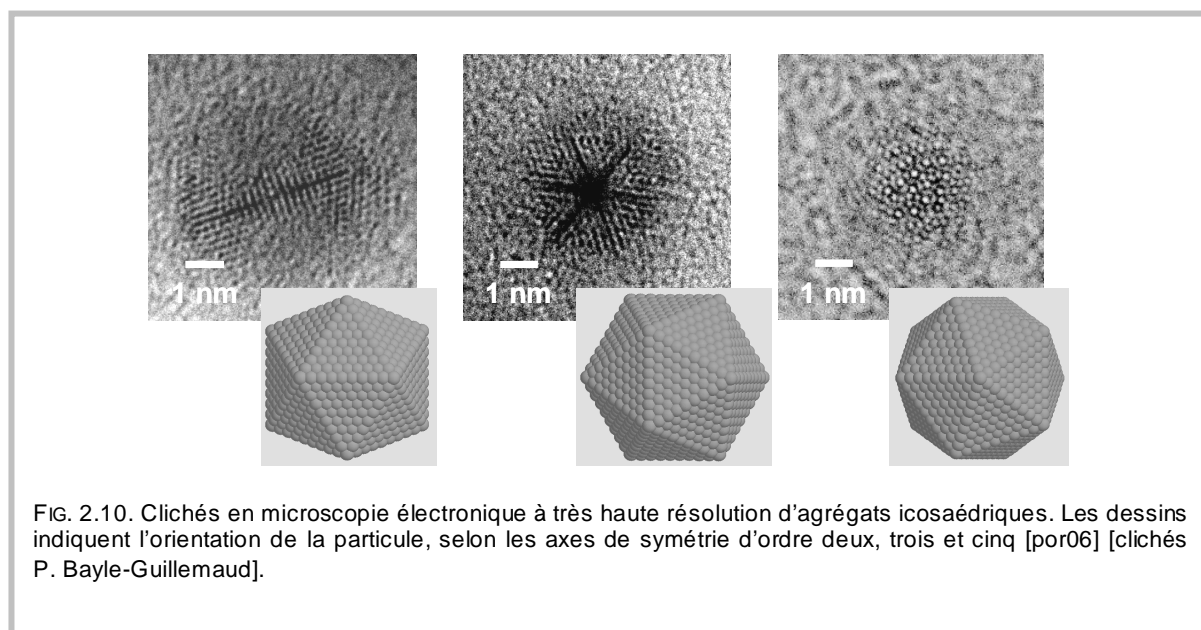
Ces observations sont importantes pour l'interprétation des clichés de la structure atomique en microscopie à très haute résolution. Du fait du dépôt à faible énergie, de l'absence de coalescence des agrégats et de leur mobilité sans doute réduite, il y a tout lieu de croire que la structure observée sera bien celle, intrinsèque, résultant de la croissance en phase vapeur, sans interférence ou modification ultérieure.

L'absence de mobilité constatée pour des agrégats Co sur oxyde ou grille de microscope n'est cependant pas généralisable à d'autres types de substrats ou d'autres types d'agrégats. Nous avons par exemple constaté la mobilité d'agrégats d'or ou de CoPt sur ces mêmes substrats où le cobalt bouge peu. Les conditions qui, de façon très générale, favorisent la mobilité des particules sont la température, le désaccord de maille entre agrégat et substrat, de même que l'absence de défauts de surface sur lesquels les particules peuvent s'ancrer.

## 2.6. STRUCTURE DES AGREGATS

A l'état massif la phase la plus stable du cobalt est la phase *hcp*, avec au-delà de 420°C une transition vers la phase *fcc* [han58]. Lorsqu'il est allié à de faibles quantités de fer - moins de 1% - le cobalt adopte une structure *dhcp* (empilement ABACABAC), en quelque sorte intermédiaire entre les deux précédentes [wak78]. Il est aussi possible, par épitaxie de films minces sur AsGa, de stabiliser le cobalt dans la phase métastable *bcc* [sub95] [liu93]. Cette diversité de structure est aussi observée dans les particules nanométriques. Quelques observations sur des particules de moins de 5 nm indiquent une structure *bcc* [res98] [dur01] ou *fcc* [jam01a] [che94].

Dans notre cas la structure des agrégats déposés a été étudiée pour des particules dont la taille se situe entre 4.6 et 6 nm (figure 2.10). Partout où elle est identifiable il s'agit d'une structure multimaculée, de type icosaédrique, telle que décrite par Ino [ino69]. Celle-ci est clairement reconnaissable lorsque le faisceau électronique est parallèle à un des axes de symétrie de la particule. Cette structure est la plus fréquemment rencontrée pour les particules obtenues par pulvérisation dans cette gamme de tailles [kit97] [koc05] [mor03]. Il ne nous a pas été possible d'identifier la structure d'agrégats plus petits, à



cause de la faiblesse du signal diffracté. Mais puisque les densités sur la surface sont faibles, que l'énergie cinétique lors du dépôt est faible, et qu'il ne semble pas y avoir une mobilité importante, il y a tout lieu de croire que des agrégats plus petits possèdent une structure plus ou moins similaire.

L'existence de la structure multimaclée peut se justifier par des considérations énergétiques simples. Alors que l'octaèdre tronqué, qui est le cristallite *fcc* de moindre énergie, présente un assemblage de facettes (100) et (111), l'icosaèdre ne présente que des facettes (111). L'énergie des faces (111) étant de 10 à 15% plus faible que l'énergie des faces (100), il y a à volume constant diminution de l'énergie de surface. D'autre part, la présence d'une déformation élastique et l'introduction en volume de macles entre domaines *fcc* se fait au détriment de l'énergie totale. Si l'on regarde d'un peu plus près ces macles on constate que l'empilement de plans correspondant est ABCABCACBA. Le plan de macle est, localement, dans une configuration *hcp* dont l'énergie est très similaire à celle du *fcc* dans le cas du cobalt. Cela explique que dans le cas du cobalt l'énergie de macle soit particulièrement faible. Pour comparaison elle y est de 4.5 erg/cm<sup>2</sup>, contre 20 erg/cm<sup>2</sup> dans le cuivre ou 75 erg/cm<sup>2</sup> dans le nickel, ce qui favorise la formation d'icosaèdres.

Les calculs d'énergie minimale avec des modèles de milieu continu ou par des simulations atomistiques permettent de calculer la taille limite au-delà de laquelle l'icosaèdre est métastable. On trouvera 4 nm [por06a], 6 nm [kit97], ou 10 nm [ino69], selon les paramètres et la méthode utilisés. Cependant, ces calculs sont trompeurs à plus d'un titre et doivent être interprétés avec précaution. Nous formulerons deux réserves à leur encontre :

Premièrement, la croissance des agrégats est un processus cinétique et les barrières d'énergies séparant une structure métastable d'une structure plus stable ne sont en général pas connues. Dans le cas de la transition martensitique *hcp* – *fcc* du cobalt massif évoquée plus haut, la transformation résulterait du déplacement de dislocations [kit97]. Un tel mécanisme pourrait être envisagé dans les agrégats, mais les énergies mises en jeu n'ont jamais été calculées. À cela s'ajoute le fait que, dans le cas des agrégats, on compare en général des structures à couche externe complète, là où l'énergie en fonction de la taille présente un minimum local. Par exemple, la figure 2.11 montre l'énergie relative pour des agrégats de cobalt multimaclés et *fcc*. Sur le panneau de gauche l'énergie du multimaclé est celle de la séquence d'agrégats à couche externe complète, l'allure de la courbe laissant supposer que l'icosaèdre est énergétiquement favorisé jusqu'à 4 nm. Si d'autre part, comme au panneau de droite, on considère l'énergie à tous les stades du remplissage, prenant en compte les agrégats dont la couche externe n'est pas remplie, le calcul indique des variations importantes de l'énergie moyenne. L'icosaèdre apparaît localement plus stable que le *fcc*, pour des tailles définies. On comprend par ces remarques que l'identification, à une taille donnée, de la structure d'énergie minimale n'est pas un critère suffisant pour prédire la structure des agrégats.

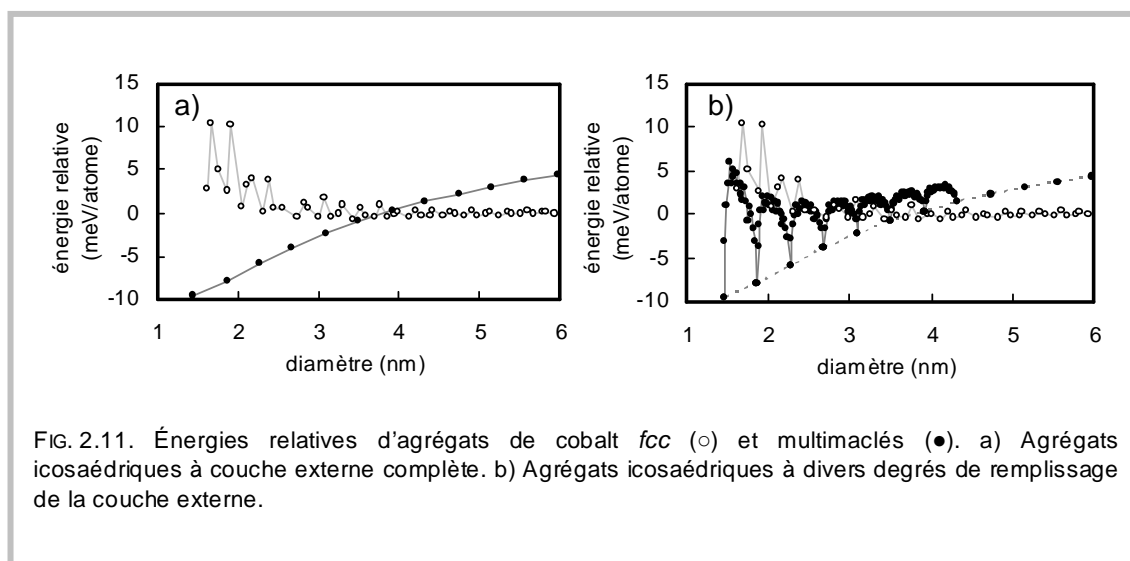


FIG. 2.11. Énergies relatives d'agrégats de cobalt *fcc* (○) et multimaclés (●). a) Agrégats icosaédriques à couche externe complète. b) Agrégats icosaédriques à divers degrés de remplissage de la couche externe.

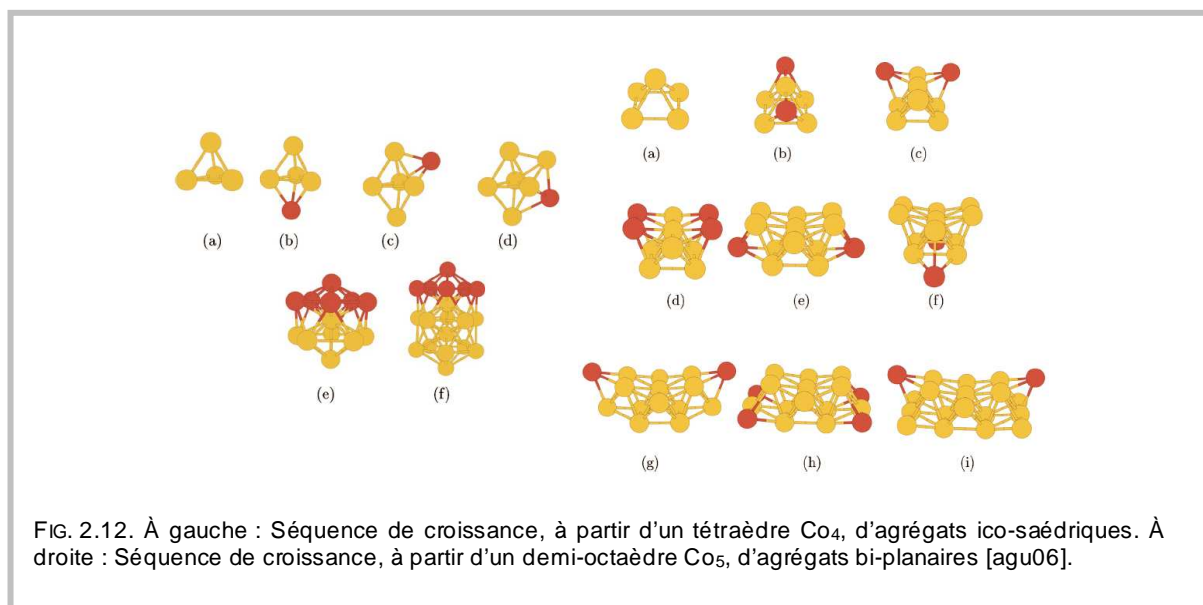
Le calcul permet d'expliquer de façon générale l'occurrence d'agrégats multimacclés de quelques nanomètres, favorisés dans le cas du cobalt par la faible énergie de macle. Par contre, tant la théorie que les résultats expérimentaux peinent à décrire le mécanisme de croissance des agrégats et leur stabilité. De ce fait, il n'est pas vraiment possible à ce jour d'expliquer les différences de structures observées avec différentes techniques de croissance, non plus que de prédire la stabilité relative de ces structures.

Une deuxième réserve concernant les calculs de structure atomique tient au fait que les approches élastiques et atomistiques supposent toutes deux que les germes de croissance sont d'entrée de jeu des icosaèdres et que la structure se conserve au cours de la croissance. Des mesures expérimentales indiquent que les agrégats  $\text{Co}_{55}$  à  $\text{Co}_{561}$  [pel94], de même que  $\text{Co}_{13}$  [liu01], possèdent bel et bien cette structure lorsqu'ils sont en vol. Des résultats récents suggèrent néanmoins que les structures de moindres énergies pour des agrégats de moins de 15 atomes pourraient être non-compactes, avec des configurations creuses ou bi-planaires [bae04] [cha04]. À ce jour les structures (et les énergies associées) qui résulteraient de la croissance d'agrégats nanométriques à partir de tels germes n'ont cependant pas été étudiées.

On peut aussi imaginer des structures de plus basse énergie, à partir de l'icosaèdre, en introduisant une lacune dans la structure. Lorsque celle-ci est placée au centre une part significative de l'énergie élastique est relaxée et la stabilité relative de l'icosaèdre par rapport au *fcc* est augmentée, repoussant vers des tailles encore plus grandes la taille critique [mot97]. Il est cependant difficile d'imaginer que la lacune est présente dès le départ, ce qui signifierait que l'agrégat de 12 atomes serait une cage icosaédrique vide. Pour que cette lacune existe il faut qu'elle apparaisse plus tard, en cours de croissance, par une transition structurale de l'agrégat.

Pour des particules plus grosses il est possible d'envisager des structures encore plus complexes, telle que celle proposée récemment pour des agrégats de fer. Selon un calcul DFT, une structure stable pour des agrégats de quelques centaines d'atomes serait constituée d'un cœur cubo-octaédrique et d'une surface icosaédrique, avec une déformation progressive de la structure entre cœur et surface [rol07].

On voit en conclusion qu'il n'est pas possible de dissocier la structure et le mécanisme de croissance, dans la mesure où l'accession au minimum d'énergie structurale est conditionné par les aspects cinétiques et thermodynamiques. Si la recherche de la structure de plus basse énergie, à température nulle, indique quelles sont les pistes à suivre, l'étude des spectres de masse des petites particules et de la structure des agrégats nanométriques laissent entrevoir une physique beaucoup plus complexe.





### 3. Anisotropie du cobalt

#### 3.1. INTRODUCTION

L'anisotropie magnétique est un domaine d'étude très large qu'il est impossible de couvrir dans un mémoire court. L'objectif de ce chapitre est donc de rassembler des données, de sources diverses, sur l'anisotropie du cobalt. Ces données concernent les propriétés du cobalt massif et celles du cobalt à l'état de film mince ou de multicouches, le but étant de constituer une base de résultats auxquels seront comparés au chapitre suivant les mesures et calculs sur des agrégats, pour lesquels les effets de surface ou d'interface sont déterminants. Bien que notre propos se limite au cobalt il nous a semblé que celui-ci, de par la grande variabilité de son comportement magnétique, pouvait illustrer la plupart des manifestations de l'anisotropie magnétique, du moins dans les métaux de transition.

Les aspects abordés se limiteront cependant aux seuls aspects statiques. Nous avons choisi de ne pas traiter les conséquences de l'anisotropie sur le renversement ou la dynamique de l'aimantation, le superparamagnétisme, non plus que l'ensemble des phénomènes liés aux parois de domaines.

#### 3.2. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE ET GRANDEUR

##### 3.2.1 Anisotropie magnétocristalline

###### Formalisme et description

La mesure de l'aimantation d'un monocristal fait apparaître un champ de saturation différent lorsque le champ extérieur est appliqué selon l'une ou l'autre des directions principales du réseau cristallin. Ce phénomène constitue l'anisotropie magnétocristalline. Puisque l'anisotropie respecte les symétries du cristal il est commode de l'exprimer en fonction des cosinus directeurs de l'aimantation, selon la formulation due à Akulov [aku31]. Le calcul des différentes expressions analytiques respectant une symétrie donnée est en soi relativement complexe et repose sur la théorie des groupes [bir66] [kra75]. La densité d'énergie  $E_{MC}$  associée à l'anisotropie magnétocristalline, jusqu'à l'ordre dix, s'écrit dans le cas d'un cristal cubique :

$$\begin{aligned} E_{MC} = & K_0 + K_1 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + \\ & + K_2 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 + K_3 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2)^2 +, \\ & + K_4 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + \dots \end{aligned} \quad [3.1]$$

Dans cette expression les facteurs  $K$  sont les constantes d'anisotropie, qui sont des constantes propres du matériau dans une phase donnée. En pratique, le premier terme du développement est ignoré car il ne dépend pas de l'orientation de l'aimantation et les termes d'ordre supérieur à six sont en général écartés dans la mesure où ils font apparaître des oscillations rapides de l'énergie qui ne sont pas observées expérimentalement.

L'énergie magnétocristalline d'un cristal à symétrie hexagonale est pour sa part décrite par l'équation

$$\begin{aligned} E_{MC} = & K_0 + K_1 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2) + K_2 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2)^2 + K_3 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2)^3 + \\ & + K_4 (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) \cdot (\alpha_x^4 - 14\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^4) + \dots \end{aligned} \quad [3.2]$$

avec  $\alpha_x$  et  $\alpha_y$  deux directions perpendiculaires à l'axe hexagonal. Tout comme dans le cas cubique on se limite le plus souvent aux premiers termes. Il est cependant beaucoup plus fréquent de voir exprimer l'anisotropie d'un cristal hexagonal en fonction du seul angle polaire  $\theta$  en posant :

$$\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 1 - \alpha_z^2 = \alpha_x^2 + \alpha_y^2. \quad [3.3]$$

L'équation [3.2] s'écrit alors :

$$E_{MC} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos \phi, \quad [3.4]$$

avec  $\phi$  l'angle mesuré dans le plan de base.

Les différents termes des équations [3.1] et [3.2] définissent autant de surfaces d'énergie dont la forme permet d'identifier rapidement les directions de facile et difficile aimantation, ainsi que de déterminer les hauteurs des barrières qui s'opposent au retournement de l'aimantation. Quelques exemples figurent à l'Annexe B du présent manuscrit.

Une représentation alternative de l'anisotropie magnétocristalline en termes des harmoniques sphériques  $Y_{n,m}(\theta, \phi)$  est aussi possible. Ce formalisme est parfois préférable, comme par exemple lors du calcul de la variation en température de l'anisotropie [bir66]. Dans le cas cubique  $E_{MC}$  s'écrit

$$E_{MC} = K_0 + \frac{1}{105}(21K_1 + K_2)Y_{0,0} - \frac{1}{55}(11K_1 + K_2)Y_{4,0} - \frac{1}{9240}(11K_1 + K_2)Y_{4,4} + \frac{2}{231}K_2Y_{6,0} - \frac{1}{41580}K_2Y_{6,4} + \dots \quad [3.5]$$

L'expression équivalente dans le cas hexagonal est donnée par :

$$E_{MC} = K_0 + \frac{2}{105}(35K_1 + 28K_2 + 24K_3)Y_{0,0} - \frac{2}{21}(7K_1 + 8K_2 + 8K_3)Y_{2,0} + \frac{8}{385}(11K_2 + 18K_3)Y_{4,0} - \frac{16}{231}K_3Y_{6,0} + \frac{1}{10395}K_4Y_{6,6} + \dots \quad [3.6]$$

avec

$$\begin{aligned} Y_{0,0} &= 1 \\ Y_{2,0} &= \frac{1}{2}(3\alpha_3^2 - 1) \\ Y_{4,0} &= \frac{1}{8}(35\alpha_3^4 - 30\alpha_3^2 - 3) \\ Y_{4,4} &= 105(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 - 6\alpha_1^2\alpha_2^2) \\ Y_{6,0} &= \frac{1}{16}(231\alpha_3^6 - 315\alpha_3^4 + 105\alpha_3^2 - 5) \\ Y_{6,4} &= \frac{945}{2}(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 - 6\alpha_1^2\alpha_2^2)(11\alpha_3^2 - 1) \end{aligned} \quad [3.7]$$

Bien que ces formalismes permettent de décrire l'anisotropie ils ne renseignent en rien sur son origine microscopique ou sur la physique sous jacente. Nous verrons plus loin comment l'origine de l'anisotropie magnétocristalline est expliquée, essentiellement, par le couplage spin-orbite. D'autre part, ils ne permettent pas non plus de décrire l'ensemble des manifestations liées à l'anisotropie magnétocristalline : Ils ne décrivent ni l'anisotropie de surface, ni les effets de proximité qui apparaissent dans les multicouches. Pour cela, nous introduirons plus loin le formalisme de Néel qui, quoique moins rigoureux, n'en est pas moins plus souple dans son utilisation.

### **Valeurs expérimentales**

Quelques valeurs<sup>2</sup> de constantes d'anisotropies mesurées expérimentalement pour le cobalt *fcc* [suz94] [wel94a] [fas98] et *hcp* [pai84] [wel94a] sont présentées au tableau 3.1. Ces données ont été recueillies par mesure de couple sur des monocristaux *hcp* massifs [pai84], par magnétométrie ou mesure d'effet Kerr [suz94] [wel94a], ou encore par diffusion Brillouin sur des films *fcc* épitaxiés [fas98]. Dans le cas du cobalt *hcp*, toute une série de résultats plus anciens sont rapportés dans Paige [pai84]. Selon ces résultats, le cobalt *fcc* possédant une anisotropie  $K_1$  négative et une anisotropie  $K_2$  de moindre amplitude, les directions de facile aimantation sont les directions  $\langle 111 \rangle$  et les directions de difficile aimantation sont les directions  $\langle 100 \rangle$ . Le cobalt *hcp* possède une anisotropie uniaxiale importante, avec

<sup>2</sup> Avec un volume molaire du cobalt de  $6.67 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , on trouve approximativement  $1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3 = 6.9 \text{ } \mu\text{eV}/\text{atome}$  ;  $1 \text{ erg/cm}^2 = 310 \text{ } \mu\text{eV}/\text{atome}$

TABLEAU 3.1. Constantes d'anisotropie magnétocristalline du cobalt.

		Co <i>fcc</i>				Co <i>hcp</i>			
		$K_1$		$K_2$		$K_1$		$K_2$	
		$\mu\text{eV/at.}$	$10^6 \text{ erg/cm}^3$	$\mu\text{eV/at.}$	$10^6 \text{ erg/cm}^3$	$\mu\text{eV/at.}$	$10^6 \text{ erg/cm}^3$	$\mu\text{eV/at.}$	$10^6 \text{ erg/cm}^3$
300 K	Paige <sup>(a)</sup>					37	5.4	9.0	1.3
	Weller <sup>(b)</sup>	-3.9	-0.57	0.90	0.13	30	4.4	9.0	1.3
	Suzuki <sup>(c)</sup>	-4.5	-0.65	0.07	0.01				
	Fassbender <sup>(d)</sup>	-5.9	-0.85						
77 K	Suzuki <sup>(c)</sup>	-5.0	-0.72	1.4	0.2				
	Paige <sup>(a)</sup>					57	8.2	6.9	1.0

(a)[pai84] ; (b)[wel94a] ; (c)[suz94] ; (d)[fas98].

un axe facile parallèle à la direction [0001]. Les mesures sur monocristal *hcp* ont aussi permis de mesurer la valeur de l'anisotropie dans le plan  $K_4$ , qui vaut  $0.12 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  à 100 K et  $0.06 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  à 300 K [pai84]. Les constantes d'anisotropie du cobalt *bcc* et *dhcp* sont connues avec moins de précision : la phase *bcc*, obtenue en films minces par dépôt sur GaAs, présente une

anisotropie très faible, avec  $K_1$  entre zéro et  $-0.02 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  [sub95]. Quant à la phase *dhcp*, elle présente la particularité de posséder un plan de facile aimantation, avec une constante d'anisotropie uniaxiale  $K_1 = -7.0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  [wak78].

La variation en température des coefficients d'anisotropie du cobalt *fcc* est présentée à la figure 3.1. On remarque que  $K_1$  varie peu, avec une variation de 15% entre 300 K et 77 K. L'augmentation de  $K_2$  à basse température est cependant significative, mais ne modifie pas l'orientation des axes faciles et difficiles. La variation de l'anisotropie du cobalt *hcp*, illustrée à la figure 3.2, est pour sa part beaucoup plus importante. Alors que  $K_2$  est presque constant,  $K_1$  vaut  $56 \mu\text{eV/atome}$  à

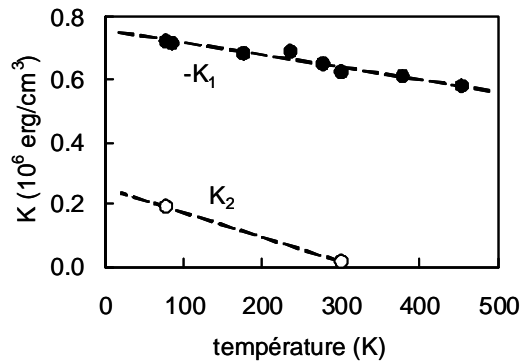


FIG. 3.1. Variation en fonction de la température des constantes d'anisotropie du cobalt *fcc* [suz94].

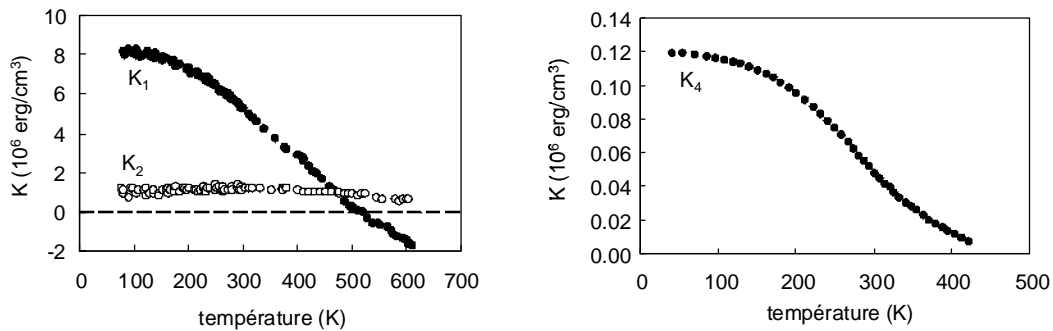


FIG. 3.2. Variation en fonction de la température des constantes d'anisotropie du cobalt *hcp* [pai84].



77 K, 37  $\mu\text{eV}/\text{atome}$  à 300 K et s'annule pour devenir négatif au dessus de 500 K. À basse température le cobalt *hcp* présente donc une forte anisotropie uniaxiale, alors qu'à haute température le plan basal est un plan de facile aimantation.

### 3.2.2 Anisotropie magnétoélastique

#### Formalisme et description

L'anisotropie magnétoélastique représente la part de l'énergie d'anisotropie qui résulte de l'interaction entre l'aimantation et les déformations élastiques du matériau [kit49]. Elle est intimement liée à la magnétostriction, qui traduit la déformation spontanée d'un cristal lors de la mise en ordre magnétique (voir Sander [san99] pour une description détaillée).

La densité d'énergie élastique  $E_{EL}$  d'un cristal déformé peut s'écrire de façon générale :

$$E_{EL} = \frac{1}{2} c_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} c_{44} (e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{zx}^2) + c_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{xx} e_{zz} + e_{xx} e_{yy}) \quad [3.8]$$

où les  $c_{ij}$  sont les constantes élastiques et  $e_{ij}$  les éléments du tenseur des déformations.

Tel que présenté à la section précédente, l'énergie magnétocristalline dans un cristal cubique non déformé s'écrit :

$$E_{MC} = K_1 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2). \quad [3.9]$$

Pour exprimer la variation d'énergie d'anisotropie en fonction de la déformation, on suppose que  $K_1$  est fonction de la déformation et on utilise le développement en série de Taylor de l'énergie :

$$E_{MC} = (E_{MC})_0 + \sum_{i \geq j} (\partial E_{MC} / \partial e_{ij})_0 e_{ij} + \dots, \quad [3.10]$$

avec  $(E_{MC})_0$  donné par [3.9]. Le second terme représente l'anisotropie magnétoélastique. Par des considérations de symétrie on trouve à l'ordre le plus bas :

$$E_{ME} = K_1 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + B_1 (\alpha_x^2 e_{xx} + \alpha_y^2 e_{yy} + \alpha_z^2 e_{zz}) + \frac{B_2}{2} (\alpha_x \alpha_y e_{xy} + \alpha_y \alpha_z e_{yz} + \alpha_z \alpha_x e_{zx}) \quad [3.11]$$

où  $B_1$  et  $B_2$  sont les constantes magnétoélastiques. En pratique, les valeurs de  $B_1$  et  $B_2$  sont calculées à partir de la magnétostriction observée et des valeurs des constantes élastiques du matériau. Si on note  $\lambda_{100}$  et  $\lambda_{111}$  les déformations relatives  $\delta\ell/\ell$  lorsque l'aimantation est saturée dans les directions [100] et [111], on a les relations suivantes :

$$B_1 = -\frac{3}{2} \lambda_{100} (c_{11} - c_{12}) \quad [3.12]$$

$$B_2 = -3 \lambda_{111} c_{44}$$

L'expression équivalente pour l'anisotropie magnétoélastique d'un cristal de symétrie hexagonale s'écrit [boz54] [bru88] [gut00] :

$$E_{ME} = B_1 (\alpha_x^2 e_{xx} + 4\alpha_x \alpha_y e_{xy} + \alpha_y^2 e_{yy}) + B_2 (1 - \alpha_z^2) e_{zz} + B_3 (1 - \alpha_z^2) (e_{xx} + e_{yy}) + 2B_4 (\alpha_y \alpha_z e_{yz} + \alpha_x \alpha_z e_{xz}) \quad [3.13]$$

Dans ce cas l'expression de la magnétostriction est plus complexe. Elle est caractérisée par quatre coefficients  $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C$  et  $\lambda_D$  en fonction desquels les coefficients magnétoélastiques sont définis :

$$\begin{aligned} B_1 &= -(\lambda_A - \lambda_B)(c_{11} - c_{12}), & B_2 &= -(\lambda_A + \lambda_B)c_{13} - \lambda_C c_{33} \\ B_3 &= -\lambda_A c_{12} - \lambda_B c_{11} - \lambda_C c_{13}, & B_4 &= (\lambda_A + \lambda_C - 4\lambda_D)c_{44} \end{aligned} \quad [3.14]$$

### Valeurs expérimentales

Les coefficients magnétoélastiques du cobalt et les différents paramètres associés sont portés aux tableaux 3.2, 3.3 et 3.4 [san99]. On remarque que les valeurs sont de deux à trois ordres de grandeurs supérieures aux constantes d'anisotropie magnéto-cristalline, et qu'elles sont similaires pour le cobalt *fcc* et *hcp*. Malgré ces coefficients élevés, la valeur de l'anisotropie magnétoélastique reste le plus souvent faible devant l'anisotropie magnétocristalline : alors que les cosinus directeurs  $\alpha_i$  apparaissant dans l'expression de  $E_{MC}$  (Éq. [3.1] et [3.2]) sont de l'ordre de l'unité, les déformations  $e_{ij}$  qui apparaissent dans l'expression de  $E_{ME}$  (Éq. [3.11] et [3.13]) sont beaucoup plus faibles.

TABLEAU 3.2. Coefficients magnétoélastiques du Co [san99] [gut00].

	Co <i>fcc</i>		Co <i>hcp</i>	
	10 <sup>6</sup> erg/cm <sup>3</sup>	μeV/atome	10 <sup>6</sup> erg/cm <sup>3</sup>	μeV/atome
$B_1$	-92	-630	-81	560
$B_2$	77	530	-290	2000
$B_3$			282	1950
$B_4$			375	2590

Pour illustrer la contribution de l'anisotropie magnétoélastique, on peut considérer l'effet engendré par une compression selon l'axe  $z$  d'un cristal de cobalt *fcc*. Sous l'effet de la contrainte uniaxiale  $z$ , notée  $T$ , le cristal subit une déformation  $e_{zz}$  donnée par le module de Young  $Y$  :

$$T = Y e_{zz} . \quad [3.15]$$

Cette contraction selon  $z$  s'accompagne d'une dilatation selon  $x$  et  $y$ , donnée par le module de Poisson  $\nu$  :

$$e_{xx} = e_{yy} = -\nu e_{zz} . \quad [3.16]$$

On a alors pour l'anisotropie magnétoélastique du cristal cubique :

$$\begin{aligned} E_{ME} &= B_1 e_{zz} (-\nu \alpha_x^2 - \nu \alpha_y^2 + \alpha_z^2) \\ &= -B_1 e_{zz} \left[ \alpha_z^2 (1+\nu) - \nu \right] \end{aligned} \quad [3.17]$$

L'anisotropie résultante est uniaxiale et, puisque  $B_1$  est négatif, se traduit par une direction de difficile aimantation parallèle à la déformation. Néanmoins, avec un module de Young de 211 GPa [san99] il

TABLEAU 3.3. Constantes élastiques  $c_{ij}$ , module de Young  $Y$  et module de Poisson  $\nu$  du Co [san99] [gut99].

	Co <i>fcc</i> GPa	Co <i>hcp</i> GPa	Co <i>bcc</i> GPa
$c_{11}$	242	307	193
$c_{12}$	160	165	170
$c_{44}$	128	-75.5	48
$Y$	114	211	
$\nu$	0.40	0.49	

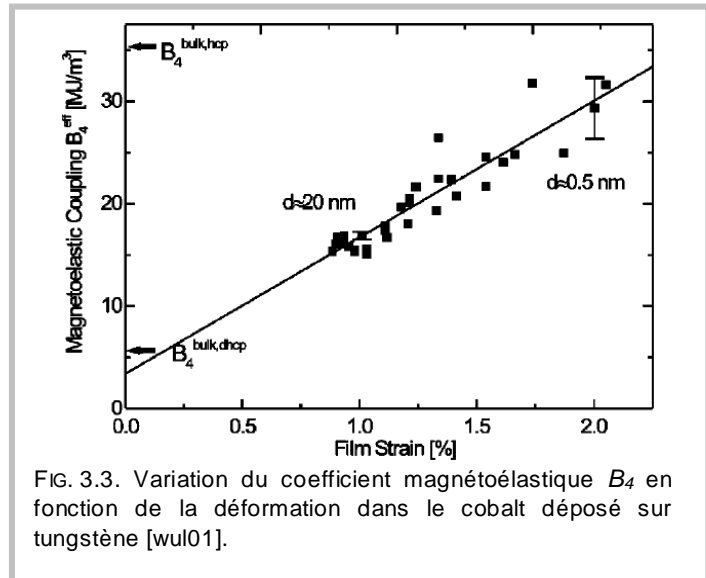
TABLEAU 3.4. Magnétostriction du Co [san99].

	Co <i>fcc</i> 10 <sup>-6</sup>	Co <i>hcp</i> 10 <sup>-6</sup>
$\lambda_{100}$	75	
$\lambda_{111}$	-20	
$\lambda_A$		-50
$\lambda_B$		-107
$\lambda_C$		126
$\lambda_D$		-105

faut avec le cobalt une charge de 200 tonnes par  $\text{cm}^2$  pour engendrer une déformation de  $10^{-3}$ . Avec de telles valeurs de déformation, l'anisotropie magnétoélastique reste faible devant l'anisotropie magnétocristalline.

Pour des systèmes de dimensions réduites ou à l'interface entre deux matériaux on observe par contre des déformations beaucoup plus importantes. Dans des couches en épitaxie, là où le désaccord de maille est important, il n'est pas rare d'observer des déformations de l'ordre du pourcent. Des déformations toutes aussi importantes sont observées dans de petits agrégats, dues à la relaxation de surface ou à une structure multimaclée. Les effets magnétoélastiques sont alors importants, allant même jusqu'à dominer les autres contributions à l'anisotropie.

Lorsque les déformations sont importantes des mesures d'anisotropie magnétoélastique de films minces suggèrent que les coefficients magnétoélastiques sont eux-mêmes fonction de la déformation [gut00]. La figure 3.3 montre la variation du coefficient  $B_4$  du cobalt *hcp* obtenue par l'étude de films minces dont les épaisseurs varient de trois à une centaine de monocouches. Plusieurs autres travaux montrent une variation importante des coefficients magnéto-élastiques du fer [san99] [wed99] [koc96] dans des conditions semblables.



### 3.2.3 Anisotropie d'interface

L'étude expérimentale de multicouches à base de cobalt a mis en évidence une forte anisotropie d'interface dans plusieurs systèmes [bro91]. Il s'agit dans presque tous les cas d'une anisotropie perpendiculaire à l'interface, qui s'oppose à l'anisotropie de forme. Dans les multicouches Co/Pd [car85], Co/Pt [car88] et Co/Au [bro88] l'anisotropie d'interface est suffisamment élevée pour engendrer une aimantation rémanente perpendiculaire à la multicouche.

Les valeurs observées dans plusieurs systèmes à base de cobalt sont reportées au tableau 3.5 [jon94]. Par convention, une anisotropie de surface négative favorise un axe de facile aimantation perpendiculaire. On constate que les valeurs observées sont de un ou deux ordres de grandeur supérieures à l'anisotropie magnétocristalline.

La forte anisotropie d'interface observée dans les multicouches peut avoir plusieurs origines, qu'il est souvent difficile d'identifier ou de séparer. La principale résulte de la brisure de symétrie, tel qu'anticipé par Néel [nee54] : Dans un modèle local de l'anisotropie magnétocristalline la réduction du nombre de voisins pour les atomes à l'interface, ou

TABLEAU 3.5. Valeurs moyennes de l'anisotropie d'interface du cobalt mesurées dans des multicouches. Tiré de [jon94].

Interface	$K_s$ $\mu\text{eV/atome}$	Interface	$K_s$ $\mu\text{eV/atome}$
Co/Ag	-93	Co/Os	-217
Co/Al	-78	Co/Pd	-357
Co/Au	-397	Co/Pt	-115
Co/Cu	-164	Co/Ru	-155
Co/Ir	-248	Co/Ti	-71
Co/Mo	-93	Co/V	-326
Co/Ni	-96		

la nature différente de ces atomes voisins, engendre une anisotropie magnétique importante. Ces effets de brisure de symétrie peuvent de plus être amplifiés par la présence d'une rugosité d'interface, tel que suggéré par Chappert et Bruno [cha88]. D'autre part, dans une multicouche les contraintes résultant du désaccord de maille entre les couches contribuent à l'anisotropie : Dans le cas où les couches sont cohérentes les effets magnétoélastiques induisent une variation de l'anisotropie de volume de la couche magnétique, variation qui ne dépend pas son épaisseur. Par contre, quand les couches sont incohérentes et qu'il apparaît des dislocations à l'interface, on attend plutôt une contribution localisée à l'interface [cha88].

Cette dépendance de l'anisotropie en fonction de l'état de l'interface fait aussi en sorte que les détails de préparation et l'histoire thermique des systèmes sont des facteurs parfois tout aussi importants que la nature des atomes, ce qui relativise la portée des mesures présentées au tableau 2.5, qui indiquent plus une tendance générale qu'une propriété des matériaux.

L'effet des contraintes à l'interface a été particulièrement mis en évidence dans des systèmes Co/Cu où, pour des épaisseurs de cobalt inférieures à 5 nm, les contraintes dans le plan des couches de Co entraînent une disparition de l'anisotropie magnétocristalline [fas98] [hil96]. Ces résultats sont illustrés à la figure 3.4 où sont portés l'anisotropie magnétocristalline, dans le plan de la couche (110), et l'anisotropie hors plan. Des analyses structurales indiquent qu'en dessous de 5 nm la couche de cobalt est cohérente avec le substrat de cuivre (110) et, du fait du désaccord de maille, sous contrainte. Au-delà de cette épaisseur, la couche de cobalt est relaxée. Les mesures d'anisotropies indiquent qu'en dessous de 5 nm, lorsque la couche est contrainte, il y a une forte anisotropie perpendiculaire qui s'accompagne d'un effondrement de l'amplitude de l'anisotropie magnétocristalline. L'anisotropie perpendiculaire est imputable au fort coefficient magnétoélastique à l'interface, tel que mesuré d'autre part pour Co/Cu(111) où on trouve  $B_2 = 7300 \mu\text{eV/atome}$  [boc94]. Par ailleurs, la chute de l'anisotropie magnétocristalline serait une conséquence particulière de la déformation quadratique de la maille du cobalt : dans une approche perturbative le calcul laisse apparaître que, suite à la déformation, en parallèle avec la réduction de  $K_1$ , l'anisotropie cubique laisse place à une anisotropie uniaxiale parallèle à l'interface CoCu.

La prépondérance des effets magnétoélastiques a aussi été mesurée dans des multicouches Co/Pd et Co/Pt [tak93]. Enfin, l'anisotropie d'interface peut aussi dépendre du mélange des espèces à l'interface, par exemple dans des multicouches Co/Au où l'anisotropie d'interface augmente lors du recuit [bro88]. L'or et le cobalt étant immiscibles cet effet a été imputé à la démixtion, ce que confirment des mesures de diffraction X. À l'inverse il a été observé que le bombardement ionique de multicouches Co/Pd induit une diminution de l'anisotropie, cette fois due au mélange à l'interface [bro87].

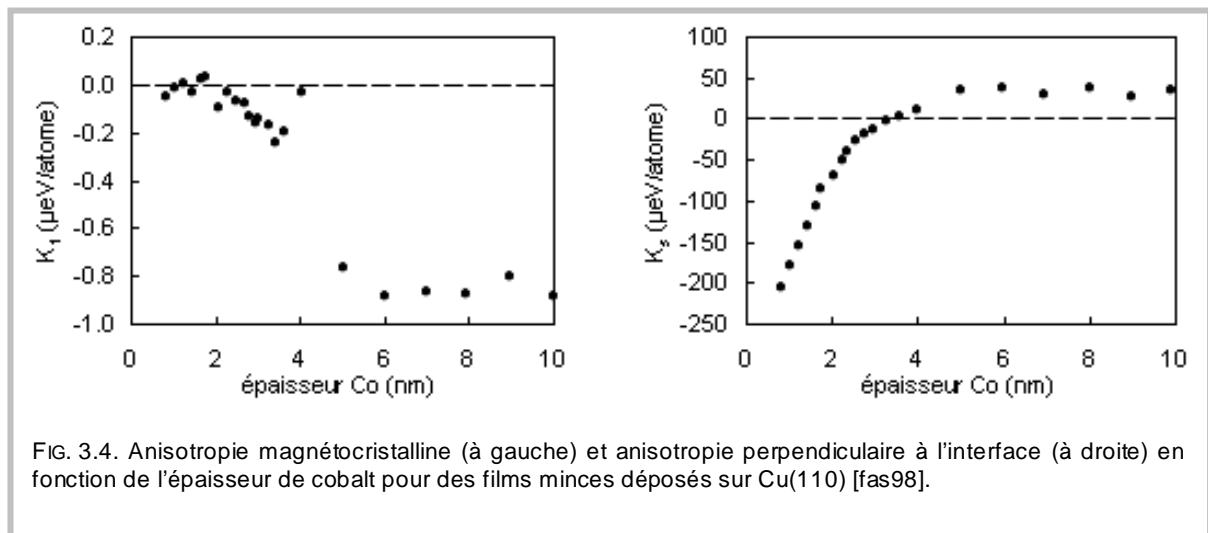


FIG. 3.4. Anisotropie magnétocristalline (à gauche) et anisotropie perpendiculaire à l'interface (à droite) en fonction de l'épaisseur de cobalt pour des films minces déposés sur Cu(110) [fas98].

### 3.3. ORIGINES DE L'ANISOTROPIE

#### 3.3.1 Interaction dipolaire et anisotropie

Une des sources d'anisotropie est l'interaction magnétostatique entre dipôles magnétiques. La self-énergie d'interaction  $\varepsilon_d$  pour une assemblée de dipôles  $m$  s'écrit

$$\varepsilon_d = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{m_i m_j}{R_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}), \quad [3.18]$$

avec  $\theta_{ij}$  l'angle entre les directions des moments magnétiques et le vecteur qui les joint. L'interaction étant à longue portée,  $\varepsilon_d$  dépendra à la fois de la configuration locale de l'aimantation et de la forme du système considéré. Localement toutefois la somme des interactions est nulle pour une symétrie cubique et une aimantation homogène. Seules les contributions multipolaires, d'ordre supérieur, dues à la répartition non uniforme de l'aimantation autour des atomes, sont dans ce cas susceptibles de participer à l'anisotropie de volume. La situation est cependant différente pour un cristal *hcp* où l'interaction dipolaire contribue à l'anisotropie dès lors que le rapport  $c/a$  est différent de  $\sqrt{8/3} \sim 1.633$  (Figure 3.5) [dra88] [daa90]. Dans le cas du cobalt, où  $c/a = 1.622$ , la contribution dipolaire est de  $0.4 \mu\text{eV/at.}$  (soit 1% de l'anisotropie magnétocristalline totale), favorisant une aimantation selon l'axe  $c$ .

De façon générale l'interaction dipolaire contribuera à l'anisotropie lorsqu'il y a brisure de symétrie. On calcule ainsi  $K_S^{dip}$  la contribution à l'anisotropie de surface [dra88] [bru93] :

$$K_S^{dip} = -2\pi M^2 d k_S, \quad [3.19]$$

avec  $d$  la distance interplanaire et  $k_S$  un paramètre qui dépend de la surface cristalline considérée. Différentes valeurs de  $k_S$  sont données au tableau 2.6. Cette contribution vaut au maximum  $10 \mu\text{eV/atome}$ , valeur souvent comparable à l'anisotropie de volume mais bien moindre que d'autres contributions à l'anisotropie de surface.

La contribution dipolaire aux coefficients magnéto-élastiques, qui eux aussi décrivent une situation où il y a brisure de symétrie, est donnée par

$$\begin{aligned} B_1^{dip} &= -3\alpha M^2 \\ B_2^{dip} &= \alpha M^2 \end{aligned}, \quad [3.20]$$

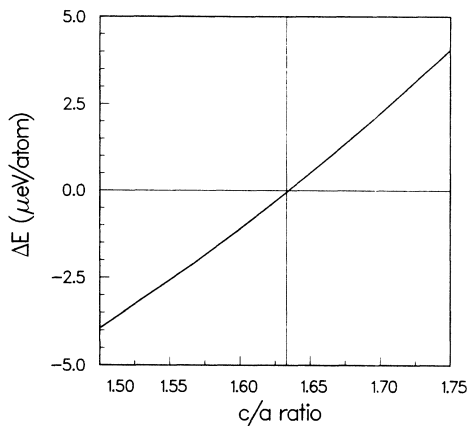


FIG. 3.5. Contribution de l'interaction dipolaire à l'anisotropie de volume dans le cobalt *hcp* [daa90].

TABLEAU 3.6. Paramètres de la contribution dipolaire à l'anisotropie de surface [bru93].

plan	$k_S$
<i>sc</i> (001)	0.039
<i>fcc</i> (111)	-0.034
<i>fcc</i> (001)	-0.118
<i>bcc</i> (110)	-0.038
<i>bcc</i> (001)	-0.218
<i>hcp</i> (0001)	-0.034

avec  $\alpha \sim 0.8$  et  $0.6$  dans des structures *bcc* et *fcc*, respectivement. Dans le cobalt *fcc* on trouve donc  $B_1^{dip} = -4.7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  et  $B_2^{dip} = 1.6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . Comparées aux valeurs données au tableau 2.2 celles-ci sont dix fois plus petites et, de ce fait, négligeables.

L'évaluation de la contribution de volume de l'interaction dipolaire à l'anisotropie se fait le plus souvent par l'intermédiaire d'un modèle de milieu continu. L'énergie magnétostatique s'obtient en considérant l'interaction de l'aimantation  $\vec{M}$  avec un champ démagnétisant  $\vec{H}_d$  créé par la distribution des moments :

$$\varepsilon_d = -\frac{1}{2} \iiint \vec{M} \cdot \vec{H}_d d^3v. \quad [3.21]$$

Le calcul du champ démagnétisant est en général complexe, et ne trouve de solution analytique que pour quelques cas simples (une excellente présentation est donnée par Aharoni [aha96]).

Une approche au problème consiste à exprimer  $\vec{H}_d$  sous la forme du gradient d'un potentiel scalaire  $U$ , tel que

$$\vec{H}_d = -\vec{\nabla}U. \quad [3.22]$$

Une solution formelle pour  $U$  est donnée par la somme d'une intégrale de volume et d'une intégrale de surface

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \left( -\int \frac{\vec{\nabla}' \cdot \vec{M}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' + \int \frac{\vec{n} \cdot \vec{M}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dS' \right), \quad [3.23]$$

avec  $\vec{n}$  la normale à la surface.

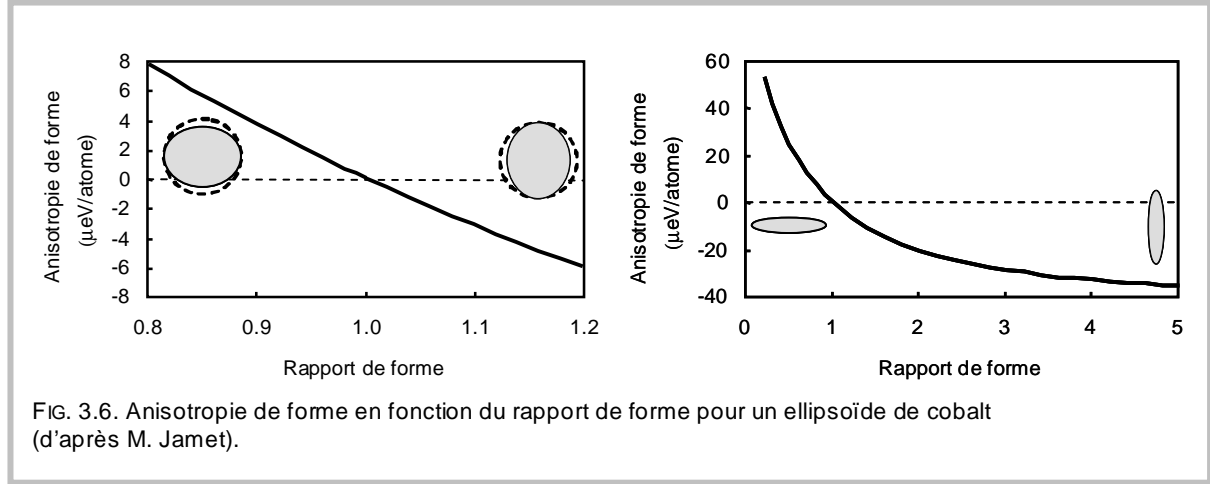
La première intégrale ne contribue que si l'aimantation est inhomogène. Dans le cas du cobalt *hcp*, l'interaction spin-orbite entraîne une très faible variation du moment magnétique orbital, avec 0.45% de l'aimantation dans le plan basal lorsque l'aimantation est selon l'axe  $c$  [reb72]. L'anisotropie associée est cependant là aussi très faible, moins de 1% du total. Sauf dans le cas de parois de domaines, l'inhomogénéité de l'aimantation est toujours négligée et seule compte la surface, donc la forme, de l'échantillon considéré.

Pour une sphère, le potentiel  $U$  est constant quelle que soit l'orientation de l'aimantation et il n'y a pas d'anisotropie. Pour un ellipsoïde d'aimantation homogène, le champ démagnétisant est constant et la densité d'énergie magnétostatique par unité de volume s'exprime à l'aide des coefficients de champ démagnétisant  $N_i$  :

$$E_d = \frac{1}{2} M^2 (N_x \alpha_x^2 + N_y \alpha_y^2 + N_z \alpha_z^2), \quad [3.24]$$

avec  $\alpha_i$  les cosinus directeurs de l'aimantation. Les valeurs des coefficients de champ démagnétisant sont fonction de la seule forme, avec des valeurs maintes fois rapportées dans la littérature [cul72].

Dans le cas d'une couche mince ou d'un fil, l'anisotropie de forme domine bien souvent les autres sources d'anisotropie. Tel qu'illustré à la figure 3.6 elle peut être comparable à l'anisotropie magnétocristalline du cobalt *hcp*, et très largement dominer celle du cobalt *fcc*. Il en serait de même avec des agrégats de taille nanométrique, pour peu qu'il aient un rapport de forme très différent de 1. Or, avec des agrégats obtenus par condensation gazeuse ou par voie chimique, l'absence d'une direction privilégiée pour la croissance et l'énergie interne souvent élevée de la particule lors de la croissance font en sorte que les formes d'agrégats sont proches des formes d'équilibre. On observe le plus souvent des particules compactes, de structure proche des polyèdres de Wulff avec tout au plus quelques plans atomiques supplémentaires sur certaines faces. Dans le cas de particules multimaclées, du fait de la forte énergie élastique associée à la structure, les écarts à la forme compacte sont encore plus faibles puisque l'on observe une croissance couche par couche.



Etant donnée la quasi sphéricité des particules l'anisotropie de forme attendue est au plus du même ordre de grandeur que l'anisotropie magnétocristalline. Elle pourra se manifester par une contribution uniaxiale supplémentaire, du moins lorsqu'elle n'est pas masquée par d'autres contributions de surface qui, bien souvent, dominent.

Les précédentes remarques ne doivent pas masquer le fait que l'hypothèse du milieu continu n'est pas la plus appropriée pour des agrégats de quelques nanomètres. Il est alors préférable de sommer les énergies d'interaction entre chaque site, d'autant plus que la présence d'une forte anisotropie de surface peut entraîner une inhomogénéité de l'aimantation qui contribuera à l'anisotropie de forme, sans toutefois faire en sorte que cette contribution domine.

### 3.3.2 Anisotropie magnétocristalline

L'ordre magnétique résulte de l'interaction d'échange. Cette interaction ne dépendant que de l'orientation relative entre les moments, elle ne peut être à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline. Dans le modèle de Van Vleck [vle37], qui est aujourd'hui largement accepté, l'anisotropie magnétocristalline de volume résulte du couplage entre le spin et le moment orbital, via l'interaction spin-orbite. Pour un atome isolé cette interaction traduit le couplage du spin de l'électron avec le champ magnétique, d'origine relativiste, qui apparaît dans le référentiel de l'électron du fait de son mouvement propre dans un potentiel électrostatique. Le hamiltonien spin-orbite  $H_{so}$  pour un électron, tel qu'il apparaît dans l'équation de Dirac, s'écrit

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} = \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad [3.25]$$

avec  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  les moments angulaires orbital et de spin,  $\xi(r)$  l'interaction spin-orbite, et  $V(r)$  le potentiel électrostatique du noyau qui, proportionnel à  $Z^2$ , augmente rapidement avec la masse de l'élément.

Pour un atome comportant plusieurs électrons, le même formalisme décrit le couplage entre le moment de spin total et le moment orbital total. En pratique, l'anisotropie magnétocristalline représente la variation d'énergie spin-orbite  $\Delta E_{SO}$  lorsque l'aimantation est dirigée selon les directions faciles et difficiles :

$$E_{MC} = \Delta E_{SO} = \langle H_{SO} \rangle_{diff.} - \langle H_{SO} \rangle_{fac.} = \zeta \left[ \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle_{diff.} - \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle_{fac.} \right] \quad [3.26]$$

où a été introduit  $\zeta$ , le coefficient spin-orbite, qui représente la valeur effective de  $\xi(r)$  moyennée sur  $r$  (différentes valeurs sont rapportées à l'Annexe C).

Dans un cristal de symétrie élevée les orbitales des électrons de valence pointent en direction des atomes voisins. L'environnement cristallin confine les électrons et supprime leur moment orbital. Ce n'est que par le biais de l'interaction spin-orbite qu'apparaît à nouveau, dans certains cas, un faible moment orbital. Alors que l'interaction spin-orbite tend à maintenir colinéaires le moment orbital et le moment de spin, le champ cristallin couple le moment orbital aux directions de symétrie du réseau : c'est là l'origine de l'anisotropie magnétocristalline. Selon le modèle de Van Vleck il faut pour favoriser une forte anisotropie un  $\zeta$  élevé (ce qui est le cas des éléments lourds, terres rares ou actinides), d'où résultera un moment orbital élevé, et une hybridation significative des états électroniques, assurant le couplage avec le champ cristallin. Nous reviendrons plus loin sur le lien entre moment orbital et anisotropie et présenterons un modèle alternatif, où l'anisotropie résulte d'une variation de  $|\vec{L}|$  lorsque l'aimantation tourne, avec  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  colinéaires.

La mise en œuvre du calcul de  $E_{MC}$  dans un modèle d'électrons itinérants, où le magnétisme est un magnétisme de bande, non pas de site, a d'abord été réalisée par Brooks [bro40]. Dans ce cas le couplage spin-orbite est plus complexe car il faut prendre en compte le caractère délocalisé des électrons et, de plus, le potentiel électrostatique à considérer comprend aussi bien l'interaction avec le noyau que l'interaction avec les autres électrons. En pratique, les états propres résultants mélangent des états de moments angulaires différents,  $\vec{L}$  n'est plus un bon nombre quantique, et le hamiltonien [3.25] doit être diagonalisé dans la base des nouveaux vecteurs propres.

De façon générale la structure électronique est calculée par une méthode de liaisons fortes ou par la méthode de la fonctionnelle de densité, puis l'interaction spin-orbite est prise en compte par un calcul de perturbation et l'énergie évaluée selon différentes directions de l'aimantation pour en déduire l'anisotropie [bei98] [try95] [hal98]. La différence d'énergie étant de l'ordre du  $\mu\text{eV}$ , comparée à une énergie de bande de l'ordre de quelques eV, le calcul d'anisotropie est toujours difficile et requiert une précision extrême dans la détermination de la structure de bande. Dans le cas du fer et du cobalt *fcc*, le calcul de l'anisotropie indique en général les bonnes directions de facile aimantation, avec le bon ordre de grandeur pour les constantes d'anisotropie [bei98] [try95] [hal98] [raz97].

On peut cependant obtenir un ordre de grandeur de l'anisotropie si le couplage spin-orbite est beaucoup plus petit que la largeur de bande et que le splitting d'échange, permettant ainsi un calcul en perturbation. Si on note  $w$  la largeur des bandes  $d$  on trouve pour un cristal cubique que la première contribution à l'anisotropie, en  $\zeta^2$ , est nulle par symétrie et que le premier terme non nul est du quatrième ordre :

$$K_1 \propto \frac{\zeta^4}{w^3}. \quad [3.27]$$

Pour un cristal hexagonal ou, plus généralement, uniaxial, le premier terme en perturbation ne s'annule pas et on a :

$$K_1 \propto \frac{\zeta^2}{w} \quad [3.28]$$

Dans le cobalt, avec  $\zeta = 86 \text{ meV/at}$ . Et un  $w$  de quelques eV, on obtient bien une anisotropie magnétocristalline inférieure à  $1 \mu\text{eV/atome}$  dans le cas *fcc* et de la centaine de  $\mu\text{eV/atome}$  dans le cas *hcp*.

L'anisotropie magnétoélastique est pour sa part calculée à partir de la magnétostriction, en parallèle avec les calculs d'anisotropie magnétocristalline. Les résultats théoriques concordent bien avec les mesures expérimentales dans le cas du cobalt [wu98].

### 3.3.3 Anisotropie de surface et d'interface

#### Modèle de paires

L'augmentation de l'anisotropie à la surface a d'abord été prédite par Néel [nee54], qui suggère qu'elle est due à la brisure de symétrie. Pour la décrire il propose une approche phénoménologique



nouvelle où l'énergie d'anisotropie  $E_{ij}$  dépend, localement, de l'angle  $\varphi_{ij}$  entre l'aimantation au site  $i$  et le vecteur joignant deux atomes voisins  $i$  et  $j$ . L'énergie est alors exprimée par une somme de polynômes de Legendre  $P_n(\varphi_{ij})$  affectés de paramètres ( $L, Q, \dots$ ) à déterminer :

$$\begin{aligned} E_{ij} &= L P_2(\varphi_{ij}) + Q P_4(\varphi_{ij}) + \dots \\ &= L (\cos^2 \varphi_{ij} - 1/3) + Q (\cos^4 \varphi_{ij} - 6/7 \cos^2 \varphi_{ij} + 3/35) + \dots \end{aligned} \quad [3.29]$$

L'anisotropie globale d'un solide est obtenue en sommant (à minima) sur l'ensemble des paires de premiers voisins. On peut montrer que dans le cas d'un solide *fcc* la somme sur le polynôme de Legendre  $P_4(\varphi_{ij})$  est équivalente à ce que décrit la représentation, plus classique, en termes de cosinus directeurs. Quant au terme dipolaire  $P_2(\varphi_{ij})$ , on note que la somme sur les premiers voisins est nulle si l'environnement est de symétrie cubique. Néel indique cependant comment il décrit correctement les effets de la déformation lorsque le paramètre  $L$  est exprimé en fonction des coefficients magnétoélastiques du massif. Par extension, à la surface du solide, cette même description phénoménologique à l'aide des coefficients magnétoélastiques permet d'exprimer naturellement une contribution supplémentaire à l'énergie d'anisotropie résultant de la brisure de symétrie. Qui plus est l'ordre de grandeur de l'anisotropie de surface ainsi obtenue est cent fois l'anisotropie magnétocristalline, ce qui est en bon accord avec les observations.

On notera aussi que le modèle de Néel a été appliqué au cas hexagonal [bru88] et qu'il a été étendu pour prendre en compte les termes d'ordre supérieur et les interactions aux seconds plus proches voisins [mil98]. Néanmoins, il est souvent difficile d'application parce que les différents paramètres (nature et grandeur des déformations) et coefficients (constantes d'anisotropies et coefficients magnétoélastiques) ne sont pas connus ou faciles à calculer dans un cas donné. Les valeurs de certains paramètres sont présentées à l'Annexe D. Nous présenterons au chapitre suivant quelques exemples d'application de ce formalisme à des agrégats nanométriques.

### **Effet de relaxation, d'hybridation**

Une approche plus fine de l'anisotropie de surface ou d'interface requiert le calcul de l'interaction spin-orbite prenant en compte les effets d'hybridation et de relaxation. Puisque l'anisotropie est cent fois plus élevée en surface, son calcul est d'ailleurs plus facile que dans le volume. Ceci est encore plus vrai pour une monocouche libre de cobalt : Les valeurs théoriques sont très supérieures à 1000  $\mu\text{eV}/\text{atome}$ , avec une anisotropie planaire [gay87] [daa94] [wan94].

Une des questions qui se pose, aussi bien pour une surface libre que pour une interface, est de déterminer quelle part de l'anisotropie provient de la brisure de symétrie ou de l'hybridation – via les modifications de la structure de bande qu'elles entraînent – et quelle part provient de la modification du paramètre de maille – du fait de la relaxation de surface ou des contraintes dues à l'épitaxie et des effets magnétoélastiques qu'elles entraînent.

De façon générale, les calculs d'anisotropie à l'interface de multicouches mettent en évidence une double origine. D'une part, la contribution des effets magnétoélastiques, dont les coefficients varient en fonction de l'hybridation et de la variation du paramètre de maille [wu98] [daa90]. D'autre part les effets dus à la seule modification de la structure électronique, mis en évidence par le calcul de l'anisotropie dans des couches minces de cobalt déposées sur or et recouvertes d'une épaisseur variable d'or, sans variation du paramètre de maille, dont les résultats sont en bon accord avec l'expérience [ujf96].

Ces calculs sur multicouches permettent aussi de justifier – partiellement – le formalisme de Néel d'un point de vue microscopique. Par exemple par le modèle du ligand effectif [wan94] dans lequel l'interaction spin-orbite est calculée prenant en compte l'anisotropie des liaisons dans le plan de l'interface et hors-plan. Lorsque le modèle de Néel est examiné au regard des résultats du calcul, il apparaît que la somme sur les contributions de paires d'atomes est justifiée lorsqu'elle est faite sur des environnements similaires et des atomes similaires, par exemple en volume, mais n'est pas forcément exacte lorsque la nature ou le nombre de voisins varient (ce qui est le cas à l'interface) car les énergies ne sont alors pas additives. Ceci est aussi vérifié par le calcul d'effets magnétoélastiques à l'interface Co/Cu et Co/Pd [wu96] où l'on montre que les effets d'interface résultent à la fois d'un effet de

déformation – tel que celui pris en compte par Néel – et d'un effet d'hybridation et de modification de la structure de bande du cobalt du fait du contact avec un métal autre.

Ces conclusions ne sont cependant pas celles de Victora qui, dans un calcul de l'anisotropie de multicouches Co/Pd, observe que la sommation sur les interactions entre premiers voisins donne, en ce qui concerne la variation de l'anisotropie en fonction de l'orientation et des contraintes, des résultats similaires à ceux obtenus par calcul de la structure électronique mené en parallèle sur le même système [vic91] [lar94]. Cet accord ne doit cependant masquer le fait que, si le formalisme de Néel est commode, son utilisation est limitée par le fait que l'on connaît mal – ou pas du tout – la valeur des paramètres d'anisotropie qui permettent d'effectuer le calcul.

### 3.3.4 Moment orbital et anisotropie

Constatant les très fortes anisotropies magnétiques observées à la surface du cobalt, Bruno a proposé une réinterprétation du phénomène d'anisotropie [bru89]. Selon cette nouvelle interprétation, l'anisotropie magnétocristalline est associée à une asymétrie du moment magnétique orbital dont la valeur est plus grande selon une direction de facile aimantation et plus petite selon une direction difficile. Reprenant l'équation [3.26], on pourra écrire

$$E_{MC} = \Delta E_{SO} = \zeta \left[ \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle_{diff.} - \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle_{fac.} \right] = \frac{\zeta}{4\mu_B} (m_l^{fac.} - m_l^{diff.}). [3.30]$$

Comme application, Bruno calcule par une méthode de liaison forte le moment orbital et en déduit l'anisotropie pour un plan (111) de cobalt *fcc*. Traitant en perturbation le couplage spin-orbite, et prenant en compte l'anisotropie du champ cristallin résultant de la brisure de symétrie, il est alors possible de calculer l'anisotropie sans calculer explicitement l'énergie totale du système. Dans le cas où la bande majoritaire est complètement remplie, on observe alors que l'anisotropie de surface ( $K_2 = -2.47$  meV/at.) est associée à une forte anisotropie du moment orbital ( $m_l^{||} = 0.32 \mu_B$  et  $m_l^{\perp} = 0.08 \mu_B$ ).

Une approche simplifiée de la relation entre anisotropie du moment orbital et anisotropie de surface est souvent exprimée par la théorie du champ de ligand [sto99] [sto06]. Dans ce modèle, les électrons sur un atome donné et ceux sur les atomes voisins – les ligands – sont traités de façon différente. Les fonctions d'ondes des ligands n'apparaissent pas dans le hamiltonien, seul le splitting qu'ils induisent sur l'atome central étant pris en compte.

Les moments orbitaux dans le plan  $m_l^{||}$  et hors plan  $m_l^{\perp}$  sont donnés par :

$$\begin{aligned} m_l^{||} &= \frac{\zeta \mu_B}{2} \left( \frac{3}{\Omega} + \frac{2}{\Omega+1} \right) \\ m_l^{\perp} &= \frac{\zeta \mu_B}{2} 4 \end{aligned} \quad [3.31]$$

avec  $\Omega = w^{\perp} / w^{||}$  le rapport d'asymétrie entre les largeurs des bandes d dans le plan et hors plan.

Dans le cas d'une interface entre le cobalt et un métal M,  $w^{||}$  est la largeur de bande des électrons du cobalt parallèle à l'interface. Comparée au volume cette valeur est affectée, le cas échéant, par les effets d'hybridation et, d'autre part, par la modification du paramètre de maille résultant de l'épitaxie ou des contraintes élastiques à l'interface. Pour sa part la valeur de  $w^{\perp}$ , décrivant l'hybridation à l'interface Co/M, peut être évaluée à partir de la force de liaison  $V_{dd\sigma}^{CoCo}$  et  $V_{dd\sigma}^{MM}$  selon un modèle décrit par Harrison [har89]. L'anisotropie de surface est alors donnée par :

$$\begin{aligned} K_s &= -\frac{1}{4} \frac{\zeta}{\mu_B} (m_l^{\perp} - m_l^{||}) \\ &= -\frac{1}{8} \frac{\zeta^2}{w^{||}} \left( 4 - \frac{3}{\Omega} - \frac{2}{\Omega+1} \right) \end{aligned} \quad [3.32]$$

On note que l'anisotropie de surface est en  $\zeta^2$  alors que, tel qu'il a été déjà mentionné, dans un cristal cubique ce terme est nul par symétrie. D'autre part, l'anisotropie est d'autant plus grande que  $\Omega$  est différent de 1. Pour  $\Omega > 1$ , le moment orbital hors plan est supérieur au moment dans le plan et l'anisotropie est perpendiculaire. Nous avons reporté à l'Annexe E les valeurs de  $\Omega$  pour les métaux de transition. On note que la valeur est supérieure à 1 pour tous les éléments à la gauche du cobalt, avec une valeur d'autant plus grande que l'élément est éloigné dans le tableau périodique. L'évaluation de l'anisotropie à partir de l'équation 2.4 est toutefois trompeuse, dans la mesure où  $\Omega$  dépend de la distance entre les atomes et qu'il est difficile d'évaluer les déformations à l'interface. Pour une couche de cobalt au contact avec l'or, supposant que le paramètre de maille est celui du cobalt massif, avec  $\zeta = 86$  meV,  $w'' = 1.0$  eV et  $\Omega = 1.5$  [wan94] [sto99] on trouve  $K_s \sim -1000$   $\mu\text{eV}/\text{atome}$ . Si cette valeur est comparable à ce qui est obtenu par un calcul ab-initio [ujf96], elle est cependant sensiblement plus élevée que la valeur expérimentale reportée au tableau 2.5. On constate d'ailleurs la même surévaluation pour tous les couples Co/X pour lesquels les valeurs expérimentales sont connues.

Mentionnons en terminant certains travaux théoriques qui, dans l'esprit du modèle de Bruno, proposent que la variation du moment de spin contribue elle aussi à l'anisotropie [laa98]. L'effet attendu est toutefois faible dans les métaux  $3d$ , avec  $\Delta m_{\text{spin}} / \Delta m_{\text{orb}} = 0.1$ , et n'a pas été observé expérimentalement.

### **Vérifications expérimentales**

L'idée d'associer anisotropie magnétocristalline et anisotropie du moment magnétique orbital avait été envisagée auparavant suite à des mesures fines de l'anisotropie de l'aimantation des métaux  $3d$  [aub68][reb72]. Dans le cobalt *hcp* on trouve, par des mesures d'aimantation à fort champ,  $1.729 \mu_B/\text{at}$  lorsque l'aimantation est selon l'axe  $c$  et  $1.721 \mu_B/\text{at}$  lorsqu'elle est dans le plan de base [pau82]. Le moment de spin étant isotrope, la variation d'aimantation de  $0.008 \mu_B/\text{at}$  entre ces deux directions reflète la variation de  $m_l$ , dont la valeur dans le cobalt *hcp* est de  $0.150 \mu_B$ . La variation observée est qualitativement en accord avec le modèle puisque  $m_o$  est plus grand selon l'axe  $c$ . Quantitativement, avec  $\zeta = 90$  meV on trouve  $E_{MC} = 20$  meV/at, ce qui est comparable aux valeurs de  $K_l$  présentées au Tableau 2.1.

Ces études ont connu ces dernières années un essor considérable, essentiellement par le développement de techniques d'études du magnétisme de surface par dichroïsme sous rayonnement synchrotron. Plusieurs études sur des multicouches Co/Pt [thi96] [wel94b] [nak98], Co/Pd [wel94b], et Co/Cu [sri98] [tis95] ont ainsi mis en évidence une forte valeur du moment orbital, entre  $0.20$  et  $0.30 \mu_B$ , sans pour autant en mesurer l'anisotropie, à laquelle est associée l'anisotropie magnétique de surface. Une confirmation expérimentale du modèle a cependant été apportée, du moins qualitativement, par des mesures dans des tricouches Co/Au/Co où ont été mesuré séparément les composantes de  $m_l$  et l'anisotropie (Fig. 3.7) [sto99] : On observe bien un fort moment orbital  $m_l^\perp$  et une valeur beaucoup plus faible pour  $m_l^{\parallel}$  avec une évolution similaire de  $\Delta m_l$  et  $K$  en fonction de l'épaisseur de cobalt, tel qu'anticipé.

Le débat sur le lien entre moment orbital et anisotropie n'en est pas clos pour autant, puisque des résultats plus récents sur le même système Co/Au/Co indiquent que la variation en température de l'anisotropie magnétique n'est pas proportionnelle à la variation du moment orbital, en contradiction avec le résultat précédent [and07]. Pour expliquer ce désaccord les auteurs calculent la variation du moment orbital  $\Delta m_l$  et la variation d'anisotropie  $\Delta K$  en fonction de la variation des distances interatomiques à l'interface, et trouvent que la proportionnalité entre  $\Delta m_l$  et  $\Delta K$  n'est observée que dans le cas où 1) l'hybridation est faible ou 2) en cas de forte hybridation, lorsque l'interaction spin-orbite du métal à l'interface est faible.

Les deux exemples donnés à l'appui sont le cas Co/Cu, où l'hybridation est forte mais le spin-orbite faible, et où la proportionnalité entre  $\Delta m_l$  et  $K$  est respectée. Par contre dans le cas d'une interface

Co/Au, la forte interaction spin-orbite inter-site est une contribution déterminante à l'anisotropie magnétique et il n'y a plus proportionnalité (Fig. 3.8).

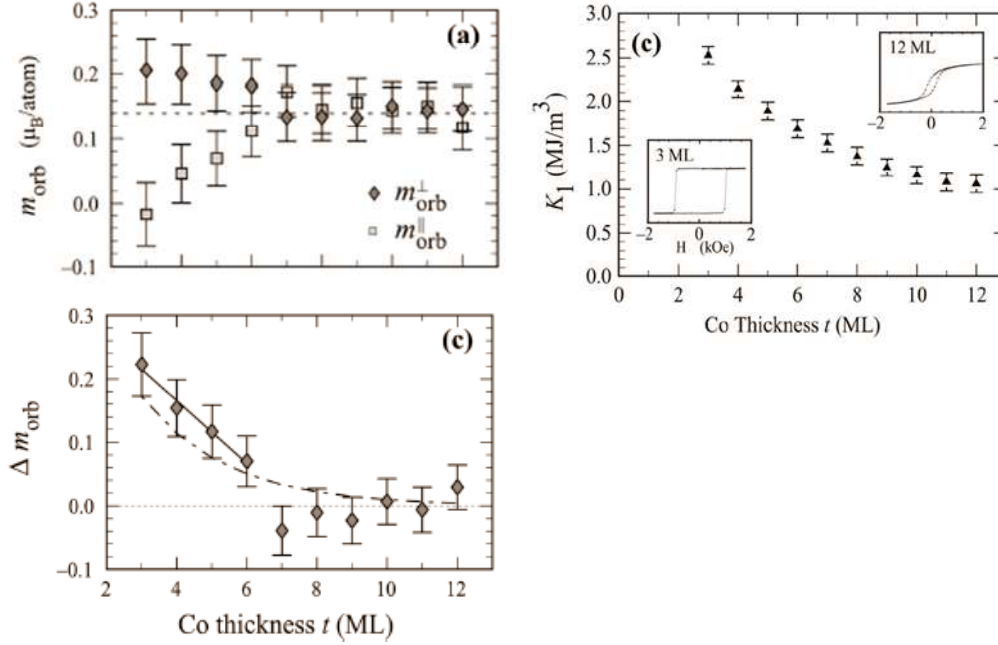


FIG. 3.7. Moment orbital perpendiculaire et parallèle et anisotropie perpendiculaire dans une tricouche Co/Au [sto99].



## 4. Anisotropie d'agrégats

### 4.1. INTRODUCTION

Au vu des anisotropies d'interface mesurées dans des multicouches, cent fois plus importantes que l'anisotropie magnétocristalline, il est raisonnable de supposer que ces effets domineront dans un agrégat où une forte proportion d'atomes se trouvent à la surface. Mais puisque ces effets combinent effets magnétoélastiques et effets d'hybridation, il n'est pas possible d'extrapoler directement aux agrégats les résultats obtenus sur multicouches : rien n'indique que les valeurs d'anisotropie du tableau 3.5 seraient vérifiées à l'identique pour des agrégats en matrice. Toutefois, si on considère une valeur moyenne de

180  $\mu\text{eV/atome}$ , l'énergie d'anisotropie associée aux effets d'interface engendrerait, pour des agrégats entre 1 et 5 nm, à une contribution qui varie de 24 à  $6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . On s'attend donc naturellement à ce que l'anisotropie d'agrégats de diamètre  $d$ , dispersés en matrice, soit supérieure à celle du massif et décroisse en  $1/d$ . Ce comportement a été bien mis en évidence, à quelques reprises, tel qu'illustré à la

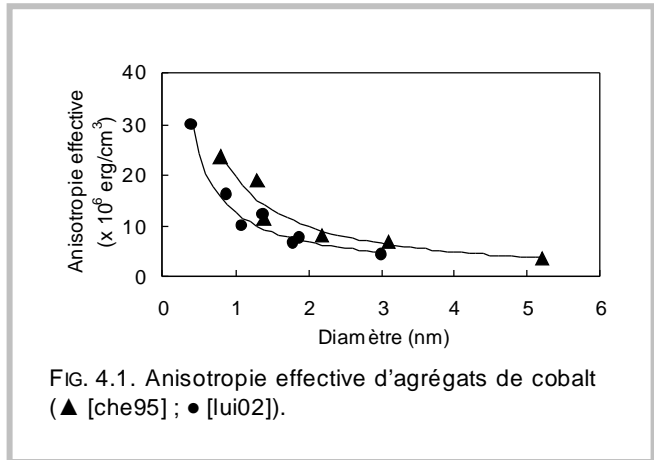


FIG. 4.1. Anisotropie effective d'agrégats de cobalt (▲ [che95] ; ● [lui02]).

TABLEAU 4.1.  
Anisotropies de surface et de volume  
d'agrégats de cobalt.

	$K_v$ $\mu\text{eV/at.}$	$K_s$ $\mu\text{eV/at.}$
Ag <sup>(a)</sup>	-	120
Ag <sup>(l)</sup>	-	150
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(b)</sup>	3.5	100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	-	90
Au <sup>(c)</sup>	3.5	300
Au <sup>(l)</sup>	-	200
C <sup>(d)</sup>	5	5
Colloïde <sup>(e)</sup>	7	60
Cu <sup>(f)</sup>	0.8	0.8
Cu <sup>(h)</sup>	4	4
Cu <sup>(g)</sup>	-	2000
Cu <sup>(l)</sup>	-	100
MgO <sup>(i)</sup>	2	100
Nb <sup>(i)</sup>	5	15
Nb <sup>(a)</sup>	-	90
Orga. <sup>(k)</sup>	14	60
Pt <sup>(j)</sup>	-	100

<sup>(a)</sup>[mor07] ; <sup>(b)</sup>[lui02] ; <sup>(c)</sup>[lui06] ;

<sup>(d)</sup>[liu05] ; <sup>(e)</sup>[che95] ; <sup>(f)</sup>[bea59] ;

<sup>(g)</sup>[hic96] ; <sup>(h)</sup>[eas02] ; <sup>(i)</sup>[roh06a] ;

<sup>(j)</sup>[jam01b] ; <sup>(k)</sup>[res98] ; <sup>(l)</sup>[bar08].

figure 4.1 où sont portés les résultats de deux études sur des agrégats de cobalt de tailles similaires, dans des matrices très différentes. Il s'agit dans le premier cas de particules obtenues par voie chimique, dispersées dans une matrice organique [che95] et, dans le second cas, d'agrégats obtenus par dépôt atomique sur alumine, recouverts d'alumine [lui02]. Malgré ces différences de préparation, mais surtout d'environnement, les anisotropies mesurées sont semblables, l'écart entre les deux courbes étant comparable à la précision sur la mesure de la taille des particules.

La mesure de l'anisotropie d'agrégats présente un certain nombre de difficultés qui lui sont propres. La première tient au fait qu'il s'agit, dans l'immense majorité des cas, de mesures sur des assemblées d'agrégats. Cela entraîne généralement une dispersion de la taille et une dispersion de l'orientation des axes faciles, dont il n'est pas toujours aisé de prendre la mesure. D'autre part, dans bien des cas la mesure peut être faussée par des effets de proximité entre agrégats, qui entraîne un couplage modifiant leur anisotropie apparente. En définitive la mesure sur une assemblée d'agrégats ne permet le plus souvent que de quantifier l'anisotropie effective, qui est au mieux une estimation de la hauteur moyenne de la barrière en énergie, sans pouvoir déterminer la forme de la surface d'anisotropie non plus que son signe. Ce n'est que lorsque la composante principale de l'anisotropie est uniaxiale et que les particules sont monodomaines que l'anisotropie effective, sur la base du modèle de Stoner-Wohlfarth, permet de déterminer l'anisotropie des particules. Dans le cas du cobalt la taille critique en deçà de laquelle les

particules sont monodomaines et le renversement cohérent est de l'ordre de 10 nm. Au-delà, jusqu'à des tailles de l'ordre de 30 nm, la particule est monodomaine mais le renversement de l'aimantation se fait selon un mode plus complexe, non cohérent, avec par exemple des mécanismes différents pour le renversement du cœur et de la surface. Dans les cas où l'anisotropie n'est pas uniaxiale ou que le renversement n'est pas cohérent, l'anisotropie effective est un minorant de l'anisotropie.

Gardant à l'esprit ces réserves, l'augmentation de l'anisotropie aux petites tailles illustrée à la figure 4.1 peut être attribuée à la contribution de la surface au vu de sa seule dépendance en fonction de la taille. L'ajustement des deux courbes est obtenu en posant une anisotropie de volume  $K_v$ , comparable à celle du massif et une anisotropie des atomes de surface  $K_s$  de 60  $\mu\text{eV}/\text{atome}$  (agrégats par voie chimique) et 100  $\mu\text{eV}/\text{atome}$  (dans l'alumine). Ces valeurs sont typiques de celles trouvées pour tout un ensemble d'études d'agrégats de cobalt de tailles inférieures à 10 nm, dans des matrices diverses, et qui sont reportées au tableau 4.1. Les valeurs des anisotropies effectives figurant dans cette liste sont dans certains cas obtenues en négligeant l'anisotropie de volume ou en considérant que sa valeur est similaire à celle du massif. Dans le cas où  $K_v$  a été explicitement évalué on remarque que les valeurs sont proches de celle du cobalt massif. Quant aux valeurs d'anisotropie de surface, la comparaison avec les résultats obtenus sur multicouches (au tableau 3.5) indique que pour des agrégats en matrice l'anisotropie d'interface est similaire. Cela est vrai dans le cas de l'argent, de l'or, du platine et du palladium. Comme il est cependant plus difficile de caractériser l'interface dans le cas d'agrégats en matrices que dans le cas de multicouches, les données manquent pour déterminer si l'anisotropie résulte d'effets magnétoélastiques, d'effets d'hybridation, ou simplement de la brisure de symétrie.

#### 4.2. ANISOTROPIE DE SURFACE, MESURES SUR AGREGATS UNIQUES

Un des seuls exemples de caractérisation de l'anisotropie d'une assemblée de particules, au-delà de la mesure de l'anisotropie effective, est donné par l'étude de d'assemblées d'agrégats de ferrite de cobalt obtenues par synthèse chimique [dav95]. En considérant la valeur limite de la rémanence à basse température et sa variation en température on déduit, selon un modèle de Brown, que l'anisotropie des particules est cubique et semblable en grandeur à celle du massif. En définitive, on a dans ce cas particulier mis en évidence une absence d'anisotropie de surface...

Si la détermination de la symétrie de l'anisotropie est malaisée sur des assemblées de particules, elle est cependant directe lorsque la mesure est effectuée sur une particule unique, tel que l'ont démontré Jamet *et coll.* par des mesures  $\mu\text{SQUID}$  [jam01b]. Ces derniers ont cartographié la surface critique de champ de retournement de l'aimantation d'une particule de cobalt de 1000 atomes, formant un octaèdre tronqué, enchâssée dans une matrice de niobium (Fig. 4.2). À cette taille l'hypothèse du retournement cohérent de l'aimantation est valable, pour peu que l'anisotropie de surface reste faible devant le couplage d'échange. Les résultats indiquent la validité de l'hypothèse de retournement cohérent et mettent en évidence une anisotropie effective biaxiale :

$$E = K_{S1} \alpha_z^2 + K_{S2} \alpha_y^2 + K_1 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2), \quad [3.1]$$

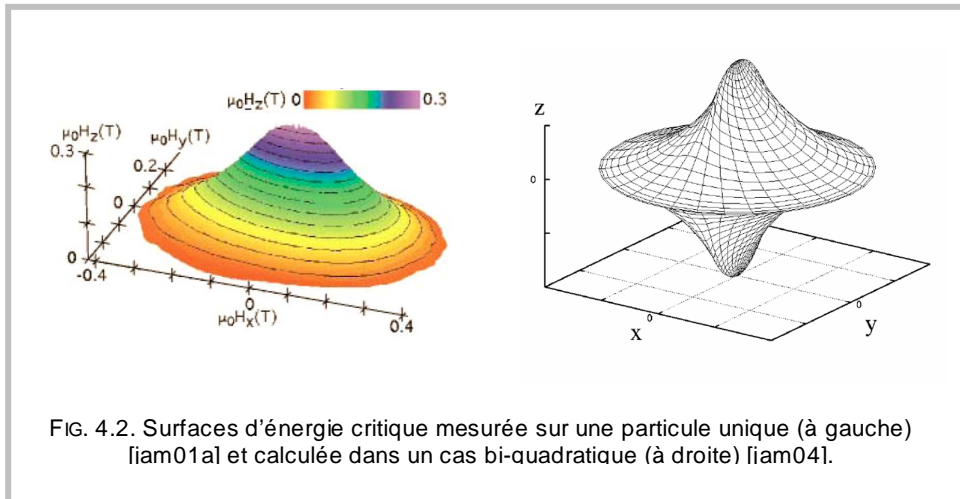
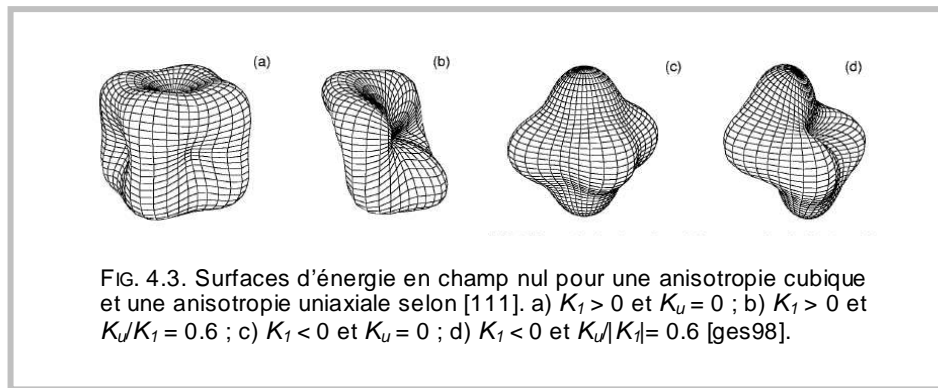


FIG. 4.2. Surfaces d'énergie critique mesurée sur une particule unique (à gauche) [jam01a] et calculée dans un cas bi-quadratique (à droite) [jam04].

où  $K_{S1}$  et  $K_{S2}$  sont deux composantes de l'anisotropie de surface et  $K_I$  l'anisotropie magnétocristalline cubique. L'anisotropie de surface domine cependant largement, avec  $K_{S1} = -15 \mu\text{eV/atome}$ ,  $K_{S21} = 6 \mu\text{eV/atome}$ , et  $K_2 = -0.7 \mu\text{eV/atome}$  [jam04]. On remarque que l'anisotropie de volume est beaucoup plus faible que celle du cobalt massif, ce que peut expliquer un calcul de la contribution de surface présenté plus bas. Quant à la forte anisotropie de surface les auteurs calculent, sur la base d'un modèle d'anisotropie de paires, elle est imputée à la présence de deux paires de facettes d'atomes supplémentaires, en opposition sur l'octaèdre tronqué. Cette structure particulière entraîne une forte anisotropie de surface, qui est quatre fois plus importante que l'anisotropie de forme. Ce modèle repose sur l'observation de la croissance en couche de l'agrégat, que nous exploiterons plus loin pour rendre compte de la dispersion des valeurs d'anisotropies rencontrées dans d'autres cas.

Ces résultats sur particules uniques illustrent la complexité liée à la superposition de plusieurs types d'anisotropie. Cette question a été étudiée de façon théorique, le plus souvent par calcul numérique. Les deux cas les plus souvent considérés sont celui de la superposition d'une anisotropie cubique et d'une anisotropie uniaxiale [ges98] [mas99] et, d'autre part, celui où le second terme d'anisotropie cubique contribue de façon significative à l'énergie totale [ges01] [mas95]. Quand anisotropies cubique et uniaxiale coexistent on attend une modification du mécanisme de retournement de la l'aimantation qui se traduit par une modification sensible de la rémanence et du champ coercitif : Dans le cas où l'anisotropie uniaxiale est suffisamment forte, la rémanence attendue pour une assemblée de particules aléatoirement orientées est inférieure à 0.5. Pour une plage limitée de valeurs d'anisotropies et selon certaines directions d'application du champ magnétique le calcul prévoit même une rémanence et un champ coercitif négatif. Différentes surfaces d'énergies associées à ces anisotropies sont représentées à la figure 4.3 avec, entre autre, la surface d'énergie correspondant à un cas où la rémanence est négative. Nous verrons que ce dernier cas de figure, qui peut apparaître extrême, correspond d'assez près à certaines observations sur des agrégats de cobalt.



#### 4.3. DISPERSION DES VALEURS D'ANISOTROPIE

Une des caractéristiques propre aux agrégats est l'observation fréquente d'une forte dispersion des valeurs d'anisotropies effectives, au-delà de ce qui peut être attendu du fait de la seule distribution de taille.

La figure 4.4 présente les cycles d'aimantations d'agrégats de cobalt de diamètres moyens entre 4.6 et 5.8 nm obtenus par condensation en phase gazeuse et insérés en couche peu dense dans différentes matrices [mor07]. La densité d'agrégats dans la couche est dans les trois cas inférieure ou égale à 0.1, ce qui minimise les effets d'interactions entre particules. On observe à basse température une rémanence proche de 0.5 tant en champ parallèle qu'en champ perpendiculaire, tel que prédit par le formalisme de Stoner-Wohlfarth pour un assemblée de particules uniaxiales, désordonnées et indépendantes. Dans un tel cas si la valeur de l'anisotropie est égale pour tous les agrégats la courbe d'aimantation est entièrement déterminée par cette seule valeur d'anisotropie uniaxiale. Un exemple d'ajustement est donné à la figure 4.5 pour les agrégats dans l'argent, avec  $K = 1.3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ , où l'on constate le mauvais accord.



L'accord avec les résultats est cependant quasi parfait si on considère une distribution des valeurs d'anisotropies. À minima, cette distribution est justifiée par la distribution de taille des particules. Dans notre cas 90% des agrégats possèdent un diamètre à  $\pm 20\%$  du maximum de la distribution de tailles. Selon les résultats présentés à la figure 4.1 et l'ajustement qui en a été fait, on devrait ainsi s'attendre à une distribution

comparable des anisotropies, entre 4 et  $6 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>. Le meilleur ajustement des cycles d'aimantations, illustré par le trait continu à la figure 4.4, est toutefois obtenu en considérant une distribution homogène des anisotropies, entre deux valeurs  $K_{min}$  et  $K_{max}$ . Les valeurs obtenues sont présentées au tableau 4.2. On constate que l'amplitude entre les valeurs minimales et maximales est bien supérieure à celle attendue au vu la distribution de taille et que ces valeurs, y compris les valeurs maximales, sont faibles. Nous verrons plus loin que ces deux résultats peuvent être expliqués par un calcul d'anisotropie de paires en prenant en compte la structure icosaédrique des agrégats

TABLEAU 4.2.  
Valeurs extrêmes des anisotropies  
d'agrégats de cobalt selon la matrice.

	$K_{min}$ 10 <sup>6</sup> erg/cm <sup>3</sup>	$K_{max}$ 10 <sup>6</sup> erg/cm <sup>3</sup>
Ag	0.24	4.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	2.53
Nb	0.15	2.69

synthèse par voie chimique [woo01]. Encore là il s'agit d'agrégats de cobalt avec une structure icosaédrique, qui ont l'avantage de former lors du dépôt un réseau régulier avec une distance de 9 nm entre les particules. Les distributions des énergies d'anisotropie effective, mesurées à partir du spectre de bruit sur des assemblées d'agrégats de tailles moyennes de 3 nm et 5 nm, présentent un profil gaussien dont la largeur est bien plus grande que l'écart-type des distributions de tailles. Ces résultats sont illustrés à la figure 4.6 où sont portées les distributions d'énergies d'anisotropie et, schématiquement, les distributions de tailles. Pour les agrégats dont la taille moyenne fait 3 nm (avec une largeur à mi-hauteur de la distribution inférieure à 35%) on trouve une distribution asymétrique des anisotropies avec un maximum à  $3.1 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> et une largeur à mi-hauteur de 110%. Les agrégats de 5 nm ont un comportement similaire, avec une anisotropie centrée sur  $1.9 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>. Même si une partie de la dispersion de l'anisotropie effective peut être attribuée au couplage entre agrégats, la simulation par calcul Monte-Carlo prenant en compte le réseau de particules tel qu'il est

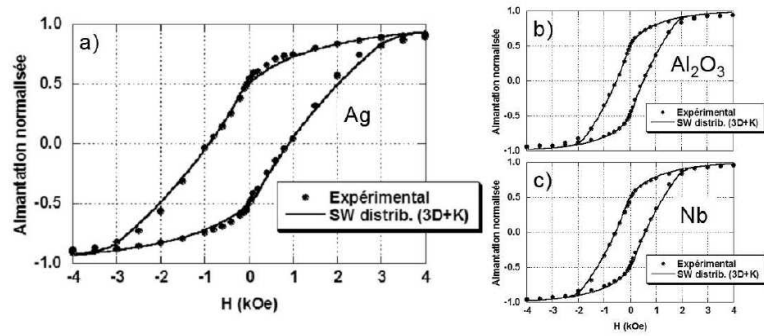


FIG. 4.4. Cycles d'aimantation d'agrégats insérés dans différentes matrices. a) Matrice argent ; b) Matrice alumine ; c) Matrice niobium. Le trait continu est l'ajustement selon le modèle décrit dans le texte.

L'élargissement de la distribution des anisotropies a aussi été rapporté pour des agrégats obtenus par

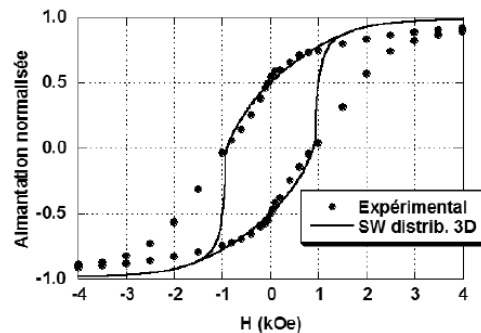
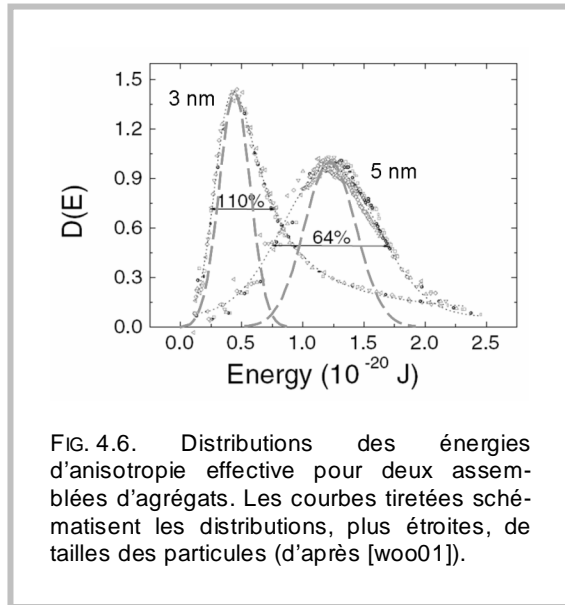


FIG. 4.5. Ajustement de la courbe d'aimantation des agrégats dans l'argent par le modèle Stoner-Wohlfarth, considérant une valeur unique de l'anisotropie.



l'hypothèse que la distribution est gaussienne, le meilleur ajustement est obtenu pour une distribution d'anisotropies uniaxiales centrée sur  $220 \mu\text{eV/atome}$  dont la largeur à mi-hauteur ( $450 \mu\text{eV/atome}$ ) est telle que 14% des particules ont une anisotropie négative. La valeur centrale de la distribution est semblable à ce qui est trouvé pour des agrégats obtenus par dépôt atomique sur Si et recouverts d'or (Tab. 3.1) [lui06]. Par contre, ici encore la largeur de la distribution est trop importante pour être attribuée à un couplage entre particules.

L'analyse à posteriori de résultats sur le même type d'agrégats sur Au(111) mais plus gros, jusqu'à 3 nm, indique la même tendance.

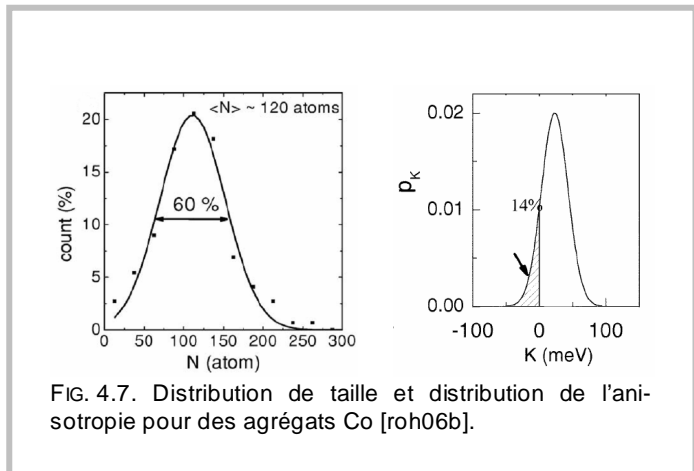
#### 4.4. CALCUL DE LA CONTRIBUTION DE SURFACE

Lorsqu'une particule est parfaitement sphérique on pourrait croire que l'anisotropie de surface, si elle est uniforme et radiale, ne contribue pas à l'anisotropie effective. En pratique, la compétition entre anisotropie et échange engendre une déviation à la colinéarité des spins d'où résulte une configuration magnétique qui n'est plus homogène.

Les calculs indiquent la présence de différents régimes selon, avant tout, les valeurs respectives de l'anisotropie de surface  $K_s$  et de l'énergie d'échange  $J$  (13 meV dans le cobalt [tan61]). Les configurations de l'aimantation correspondant à quelques valeurs de  $K_s/J$  sont présentées à la figure 4.8. Dans le cas  $K_s \ll J$  la faible anisotropie de surface se manifeste par une perturbation de la colinéarité des spins, ce qui, dans le cas où l'anisotropie de volume est cubique, entraîne une contribution supplémentaire à l'anisotropie effective, additive et de même symétrie [gar03]. Dans ce régime le renversement de l'aimantation reste cohérent et obéit toujours au modèle de Stoner-Wohlfarth.

observé indique que le couplage dipolaire est responsable, au maximum, de 15% de l'effet observé, le reste étant imputé à un effet structural. On notera qu'à la différence de ce qui est observé avec les agrégats obtenus par voie physique, ce qui est observé ici est plutôt une augmentation de l'anisotropie qu'une diminution. L'explication de ce phénomène serait à chercher dans la différence entre l'état de surface des deux types de particules.

L'élargissement de la distribution des anisotropies – vers les petites valeurs – est enfin observé pour de petits amas de cobalt sur or ([roh06b] et références citées). Les particules sont obtenues par dépôt atomique sur la surface reconstruite d'or (tel que présenté à la figure 2.1). La distribution de taille, mesurée par STM, est centrée sur 120 atomes avec une largeur à mi-hauteur de 60% (Fig. 4.7). La distribution des anisotropies est pour sa part obtenue par l'ajustement des cycles d'aimantation. Faisant



L'accord au modèle de Stoner-Wohlfarth est aussi vérifié lorsque l'anisotropie de volume est uniaxiale [kac02], si ce n'est que le champ critique de retournement est plus faible. L'écart au modèle n'apparaît que pour des valeurs de  $K_s$  plus élevées, bien que le retournement soit cohérent jusqu'à  $K_s = 0.2 \cdot J$ . Si l'on examine les résultats de la mesure sur agrégats uniques de cobalt évoqués plus haut au regard de ces calculs, on trouve que les résultats expérimentaux se situent bien dans le régime de faible anisotropie de surface.

Si, à l'inverse, l'anisotropie de surface est grande et  $K_s$  est supérieur à  $J$  l'aimantation à la surface aura tendance à adopter une configuration radiale telle qu'illustré à la figure 4.8d. Dans une telle configuration, comparée au cas d'aimantation uniforme, la rémanence de la particule est réduite et on attend un champ de saturation élevé. Lors du renversement de l'aimantation, les calculs indiquent que les spins de volume se retournent avant les moments de surface, donnant lieu à un mode de renversement complexe et à une augmentation de l'anisotropie effective [dim94] [kac02]. Outre les résultats que nous venons de citer, l'augmentation du champ de retournement due à l'anisotropie de surface, dans le cas où celui-ci procède par curling ou par buckling, a aussi été calculée de façon analytique pour des particules ellipsoïdales [aha99] [aha00].

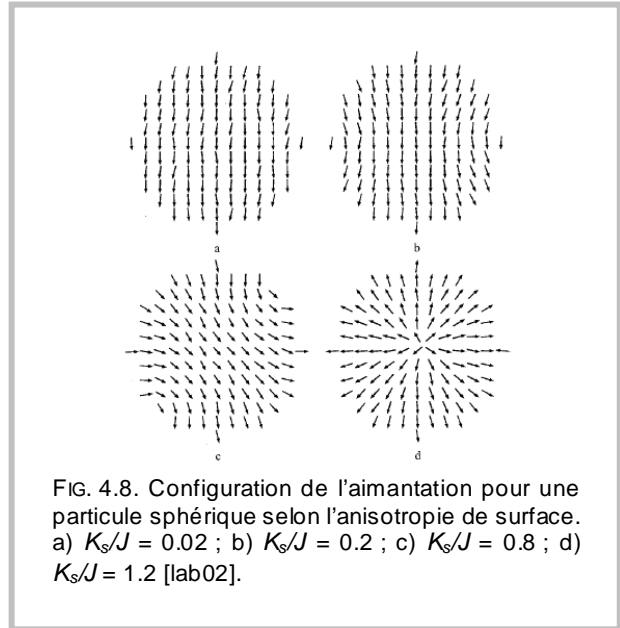


FIG. 4.8. Configuration de l'aimantation pour une particule sphérique selon l'anisotropie de surface. a)  $K_s/J = 0.02$  ; b)  $K_s/J = 0.2$  ; c)  $K_s/J = 0.8$  ; d)  $K_s/J = 1.2$  [lab02].

#### 4.5. CALCUL DE L'ANISOTROPIE DE PARTICULES MULTIMACLEES

Le calcul de l'anisotropie d'agrégats icosaoédriques est intéressant du fait de leur structure, mais aussi du fait de leur mode de croissance : Il a été observé expérimentalement qu'ils croissent par le remplissage de couches successives d'atomes [pel94] [mar91]. Lorsque la couche externe est complète, la particule icosaoédrique est parfaitement symétrique et l'anisotropie de surface devrait être minimale. Entre deux couches, la croissance se fait par le remplissage des facettes selon une séquence déterminée et connue [nor87]. D'autre part, la particule icosaoédrique étant constituée de 20 tétraèdres *fcc* en relation de macles, la multiplicité des axes équivalents laisse présager une anisotropie magnétocristalline effective très réduite.

Pour vérifier ces effets nous avons calculé avec le modèle de paire de Néel l'anisotropie d'agrégats de cobalt, en fonction de la taille, prenant en compte la séquence de remplissage des facettes [mor07]. La relaxation importante des atomes de surface et la déformation inhérente de la structure – atteignant 5% pour les atomes de surface et près du centre – est obtenue par un calcul de relaxation avec un potentiel semi-empirique. Ces déformations inhérentes à la structure icosaoédrique ont d'ailleurs été observées par microscopie électronique à très haute résolution dans des particules FePt [wan08]. Elles engendrent de très forts effets magnétoélastiques qui s'ajoutent à l'anisotropie de surface.

Le modèle de Néel a été appliqué aux structures atomiques relaxées évoquées à la section 2.6, en utilisant les paramètres d'anisotropie magnétocristalline et magnétoélastique du cobalt massif. Quelques exemples de surfaces d'énergie d'anisotropie sont présentés à la figure 4.9. Tel qu'attendu, pour un icosaoédre parfait la contribution de surface est nulle. Qui plus est on observe que les anisotropies magnétocristallines des cristallites se compensent presque parfaitement, ne laissant qu'une toute petite anisotropie effective de l'ordre de  $1 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$  avec un axe facile perpendiculaire à chacune des vingt faces de l'icosaoédre. Lorsque l'on remplit les facettes l'anisotropie de surface est uniaxiale ou bi-axiale, avec un plan de facile aimantation lorsque la couche externe est plus qu'à moitié pleine. L'anisotropie magnétocristalline, pour sa part, génère une surface plus complexe, avec cependant une intensité faible qui la rend négligeable dans tous les cas. Les valeurs

effectives en fonctions de la taille de la particule sont présentées à la figure 4.10. On remarque les oscillations, avec un passage à zéro pour chaque agrégat à couche complète, et la décroissance régulière des maxima due à la diminution du rapport surface / volume. Si les valeurs d'anisotropies dépendent des paramètres qui sont, quant à eux, mal connus, les oscillations sont indépendantes des détails du calcul.

Le résultat de ce calcul est en accord les mesures d'anisotropies effectuées sur des assemblées de particules, où on observe une large distribution et une faible valeur des anisotropies. Étant donnée la largeur des distributions de tailles, on s'attend à trouver une grande distribution des valeurs d'anisotropies effectives, avec des valeurs minimales très basses puisque l'assemblée d'agrégats comportera forcément une part d'icosaèdres à couche complètes.

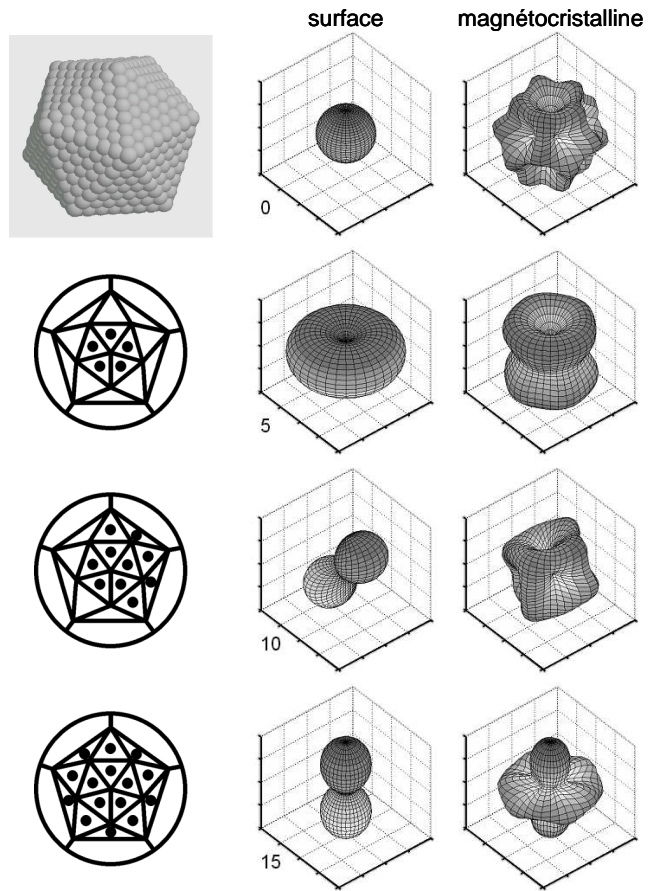


FIG. 4.9. Surfaces d'énergie d'anisotropies de surface et magnétocristalline pour des agrégats multimaclés, en fonction du remplissage de la couche externe. Le pictogramme illustre, en représentation stéréographique, les

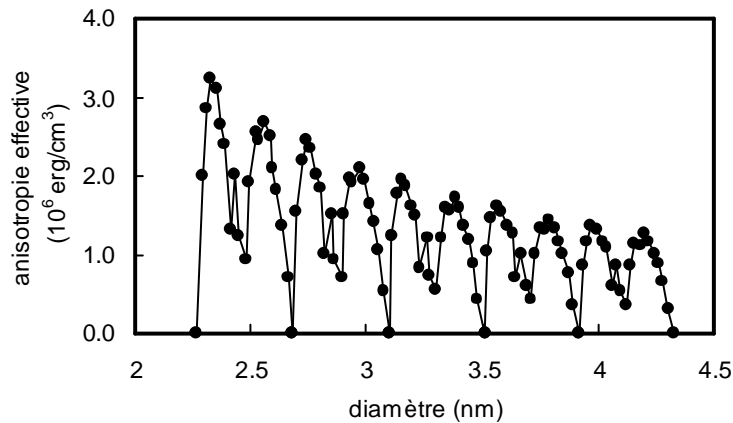


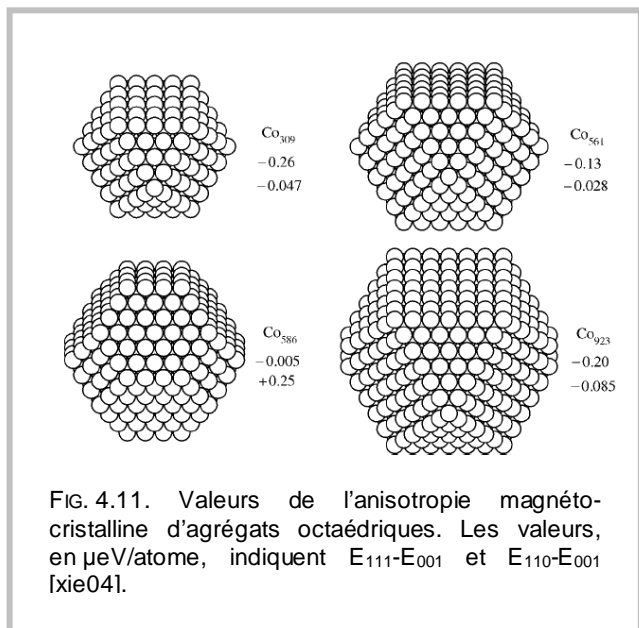
FIG. 4.10. Anisotropie effective calculée, en fonction de la taille, pour des agrégats de cobalt multimaclés.

#### 4.6. CALCUL PAR LIAISONS FORTES DE L'ANISOTROPIE D'AGREGATS

Une des études théoriques les plus abouties sur l'anisotropie d'agrégats est son calcul par un modèle de liaison forte, sur des agrégats de cobalt octaédriques de quelques centaines d'atomes [xie04]. Les atomes étant traités individuellement, on obtient l'anisotropie site par site. Quelques exemples de résultats sont présentés à la figure 4.11 pour des particules à couche externe complète. Les agrégats de 309, 561, 586 et 923 atomes ont tous une anisotropie cubique et une direction facile selon  $[111]$ , mais les anisotropies sont sensiblement inférieures à celle du cobalt massif

Lorsque ces résultats sont exprimés en termes de contribution de chaque couche d'atome, du centre vers la surface, il apparaît que la faible anisotropie est le résultat de la compensation des anisotropies de volume et de surface, qui sont de signes contraires. Pour l'agrégat de 561 atomes la contribution moyenne des atomes de volume est négative ( $-4.7 \mu\text{eV/atome}$ ), celle des atomes de surface est positive ( $+5.4 \mu\text{eV/atome}$ ), pour une anisotropie résultante de  $-0.13 \mu\text{eV/atome}$ .

Ces calculs ont toutefois été réalisés sur des structures non relaxées. Les valeurs attendues pour des agrégats relaxés pourraient varier mais on attend néanmoins une compensation partielle entre volume et surface, donc diminution de l'anisotropie effective. L'accord qualitatif entre cet aspect du calcul et l'observation de Jamet *et coll.* [jam04], où on a aussi noté une faible valeur de l'anisotropie cubique, a poussé les auteurs à considérer l'anisotropie de particules de plus basse symétrie, en rajoutant des atomes sur des facettes de l'octaèdre. Les anisotropies effectives pour ces agrégats varient entre  $-20$  et  $-30 \mu\text{eV/atome}$ , en excellent accord avec les  $-15 \mu\text{eV/atome}$  mesurés expérimentalement [jam04]. Par contre, à la différence de ce qui est calculé pour les agrégats icosaoédriques, l'anisotropie effective de la particule est toujours cubique. Ce dernier point est en accord avec les observations rapportées plus haut sur des particules de ferrite de cobalt [dav95].



#### 4.7. ANISOTROPIE ET MOMENT ANGULAIRE D'AGREGATS

Les plus fortes augmentations d'anisotropie sont observées dans les agrégats ne comptant que quelques atomes. Dans ce cas il n'y a pas d'atomes de volume, et le petit nombre d'atomes fait en sorte que les structures atomique et électronique s'écartent considérablement des structures du massif. On observe en outre dans ces systèmes des fluctuations importantes du moment magnétique, avec parfois de très fortes valeurs du moment orbital. Qui plus est, pour des agrégats déposés, les effets d'hybridation et les contraintes structurales provenant du substrat modifient de façon encore plus importante les propriétés magnétiques. En conséquence il apparaît dans le cas des amas d'atomes une physique beaucoup plus riche, où chaque cas est un cas particulier. Ceci est illustré par des mesures d'anisotropie sur des agrégats de 30 atomes de Co dans une matrice de cuivre où l'anisotropie s'élève à  $2000 \mu\text{eV/atome}$ , soit encore un ordre de grandeur supérieur aux anisotropies de surface de multicouches [hic96]. Les résultats les plus spectaculaires concernent cependant le système Co sur Pt, où on a mesuré par dichroïsme l'évolution de l'anisotropie de l'atome à la couche complète [gam03] [gam04] [gam05]. Pour un atome isolé, l'anisotropie est de  $9000 \mu\text{eV/atome}$  avec un axe facile perpendiculaire au substrat. Cette valeur décroît rapidement à mesure que la taille de l'agrégat augmente et tend vers une valeur proche du massif pour quelques dizaines d'atomes (Fig. 4.12). On mesure en parallèle une forte valeur du moment orbital, dont la décroissance avec la taille est

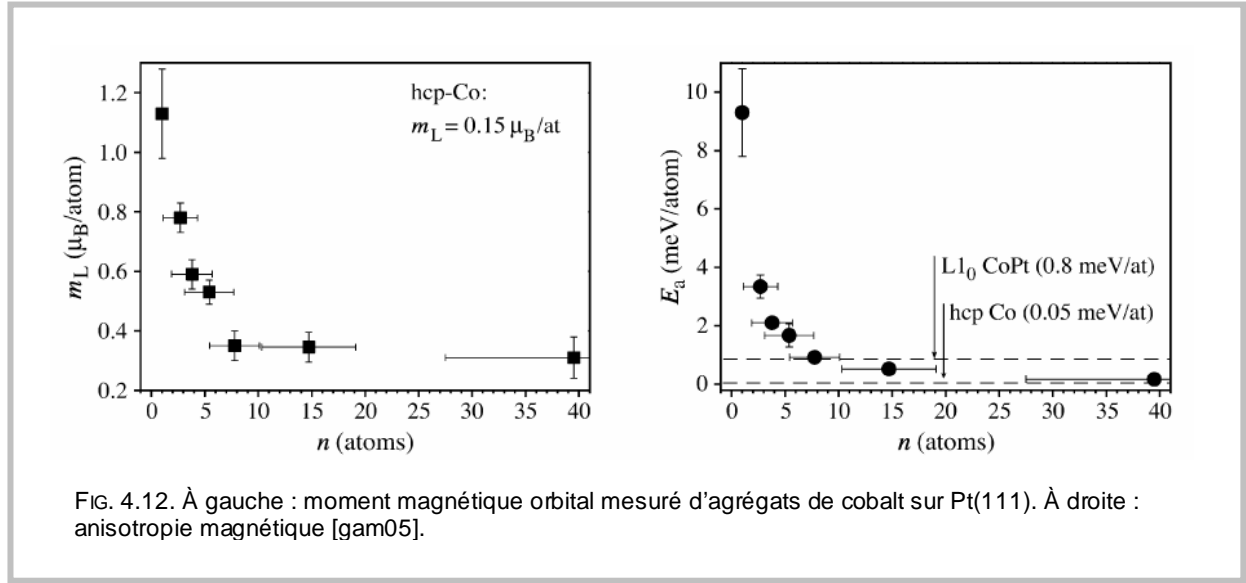


FIG. 4.12. À gauche : moment magnétique orbital mesuré d'agrégats de cobalt sur Pt(111). À droite : anisotropie magnétique [gam05].

semblable à celle de l'anisotropie. Cette similitude est un indice de l'origine commune de l'anisotropie et du moment orbital, mais n'en est pas une preuve puisque que selon la théorie de Bruno *c'est la variation de  $m_l$  qui est reliée à  $K_s$ , non pas sa valeur absolue*.

L'analyse de la variation de l'anisotropie en fonction de la taille permet aussi d'établir que les atomes en périphérie de l'îlot ont une contribution déterminante [wei05]. Incidemment, puisque la distribution du nombre d'atomes en périphérie est plus étroite de moitié que la distribution du nombre de particule d'îlots 2D, il a été suggéré que ce genre de structure pouvait parer à la trop grande dispersion des valeurs d'anisotropies évoquée plus haut.

La forte anisotropie observée dans des amas est aussi observée lorsque les atomes de cobalt décoorent les terrasses de platine et forment de longues lignes. Dans cette géométrie la prépondérance des atomes de bord fait en sorte que l'anisotropie varie peu en fonction de la longueur de ligne, pour peu que celles-ci restent étroites. Les calculs théoriques sur des chaînes d'atomes sont qualitativement en accord avec ces observations, mettant en évidence la corrélation avec une augmentation du moment orbital (liée à la plus faible coordination des atomes de bord) [bau06] [laz03] [shi04] [ujf04] ou, lorsque l'approche est plus phénoménologique, des effets magnétoélastiques [tej05].

La corrélation entre moment magnétique orbital et anisotropie est paradoxalement plus difficile à établir dans des particules plus grosses. Les amas d'atomes déposés sur surface forment des galettes de faible épaisseur dont la géométrie est plus proche de celle d'une couche mince, avec par exemple une transition anisotropie planaire / anisotropie perpendiculaire qui permet de facilement calculer

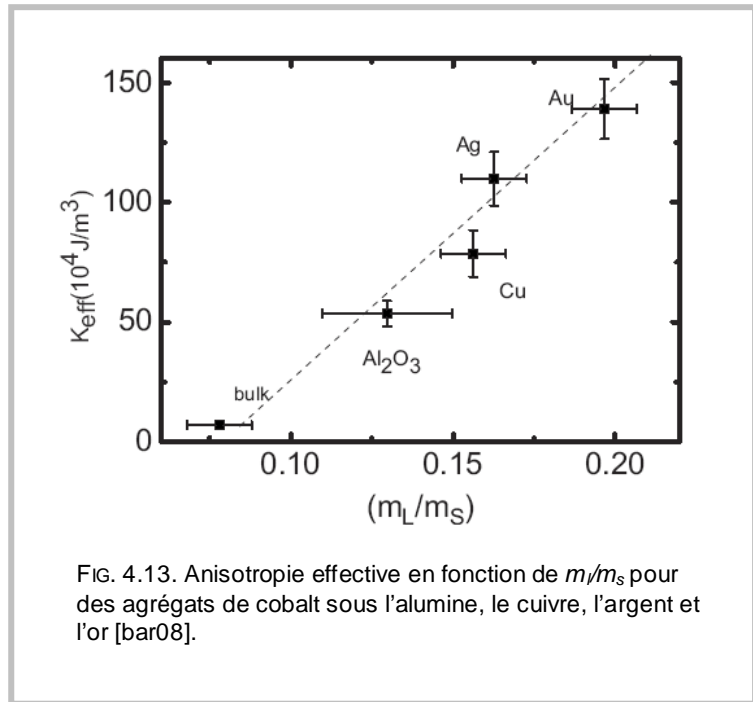


FIG. 4.13. Anisotropie effective en fonction de  $m/m_s$  pour des agrégats de cobalt sous l'alumine, le cuivre, l'argent et l'or [bar08].

l'anisotropie. Avec des particules quasi sphériques il devient plus difficile de séparer et quantifier l'anisotropie de surface, tel que mentionné précédemment.

La mesure simultanée de l'anisotropie et du moment magnétique orbital a récemment été réalisée dans des multicouches d'agrégats de cobalt de 3 nm obtenus par dépôt atomique sur alumine et recouverts d'alumine, de cuivre, d'argent ou d'or. Faisant l'hypothèse que l'anisotropie effective est la somme d'une anisotropie de volume, égale à celle du massif, et d'une anisotropie de surface, on obtient bien une corrélation entre l'augmentation de  $K_s$  et l'augmentation de  $m_l$  mesuré par dichroïsme (Fig. 4.13). Il est de plus notable que l'augmentation du moment orbital est supérieure, pour un métal noble donné, à ce qui est mesuré avec des couches minces. L'explication n'est pas directe mais pourrait reposer sur le plus grand nombre de sites de basse coordination ou sur des déformations structurales plus importantes dans l'agrégat, comparé au film mince.

#### 4.8. EFFET DU COUPLAGE ENTRE PARTICULES

Les effets de couplage entre particules apportent dans bien des cas une contribution significative au comportement magnétique d'assemblées de particules. Dans les dépôts comportant une forte densité d'agrégats, ceux-ci se comportent souvent comme un verre de particules corrélées, où les particules dont l'anisotropie est orientée aléatoirement sont couplées par échange. Le modèle d'anisotropie aléatoire (Random Anisotropy Model - RAM), initialement développé pour décrire le comportement de matériaux amorphes [chu83] [chu86] (une description plus synthétique du modèle est donné dans [chu88]), a été étendu à l'étude des systèmes d'agrégats [tho95].

L'approche à la saturation pour un ensemble de particules de diamètre  $d$  uniforme est dictée par le rapport  $\lambda$  entre, d'une part, l'énergie d'anisotropie de grains, formés d'un ou plusieurs agrégats dont les directions d'anisotropie sont corrélées et, d'autre part, l'énergie d'échange entre ces mêmes grains. Si  $R_a$  est le rayon de ces grains, on a

$$\lambda = \frac{E_K}{E_{ex}} \approx \frac{KR_a^3}{AR_a} = \frac{KR_a^2}{A}, \quad [4.1]$$

avec  $K$  l'anisotropie et  $A$  la constante d'échange. Dans le régime où le couplage entre grains est faible devant l'anisotropie on a  $\lambda > 1$  : la longueur de corrélation à champ nul est alors  $R_a$  et l'aimantation de chaque grain pointe selon sa direction d'anisotropie propre – c'est la configuration aspéromagnétique. Si un champ magnétique est appliqué, il apparaît un régime dit de Ferromagnetic with Wandering Axis (FWA), où l'axe d'orientation de l'ordre ferromagnétique varie spatialement [chu86]. Dans ce cas l'approche à la saturation se fait d'abord en  $1/H$  (dans un système 2D) ou en  $1/\sqrt{H}$  (dans un système 3D) puis en  $1/H^2$  au-delà d'un champ critique  $H_c = 2A/M_s d^2$ . Sur l'ensemble de l'approche à la saturation l'aimantation (au-delà de  $\sim 0.8 M_s$ ) est donnée en 2D par :

$$M = M_s \left( 1 - \frac{1}{32} \frac{\lambda^2}{p} \int_0^\infty x^2 C(x) K_1(px) dx \right), \quad [4.2]$$

et en 3D par :

$$M = M_s \left( 1 - \frac{1}{30} \frac{\lambda^2}{p} \int_0^\infty x^2 C(x) \exp(xp) dx \right), \quad [4.3]$$

avec  $p = (H/H_c)^{1/2}$ .  $K_1(px)$  est la fonction de Henkel modifiée et  $C(x)$  est la fonction de corrélation des axes d'anisotropie, avec  $x = r/R_a$ . Dans les métaux amorphes, la fonction de corrélation prend le plus souvent une forme exponentielle  $C(x) = \exp(-x)$ , et c'est souvent sous cette forme qu'elle est utilisée dans le cas d'agrégats [per95], surtout lorsqu'il s'agit de couches épaisses d'agrégats au contact. Dans des couches d'agrégats dilués, où les contacts entre particules sont réduits, le meilleur ajustement au modèle est souvent obtenu en considérant que l'amas corrélé est en fait une particule unique, avec  $C(x \leq 1) = 1$  et  $C(x > 1) = 0$  (noté  $H(x)$ ).

Le modèle d'anisotropie aléatoire peut être comparée au cas où il n'y a pas d'interaction entre particules [che03], où l'approche à la saturation est donné par

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \frac{c}{H^3} - \dots \right). \quad [4.4]$$

Dans le cas où la rotation de l'aimantation est uniforme, on a  $a = 0$ . Pour des agrégats d'anisotropie cubique on attend

$$b = \frac{8K_1^2}{105M_s^2}, \quad c = \frac{192K_1^3}{5005M_s^3}, \quad [4.5]$$

et pour des particules uniaxiales

$$b = \frac{4K_1^2}{15M_s^2}. \quad [4.6]$$

L'utilisation du modèle RAM permet trois choses : 1) déterminer un rayon de corrélation de l'anisotropie des particules ; 2) obtenir une valeur moyenne effective de l'anisotropie ; 3) déterminer la constante d'échange entre particules ou amas. Un exemple d'application est donné à la figure 4.14 pour une couche peu dense d'agrégats de cobalt de 6 nm sous alumine. L'anisotropie extraite du modèle RAM ( $3 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>) est en excellent accord avec la valeur obtenue autrement [mor07]. Par contre, la valeur de la constante d'échange est beaucoup plus faible ( $0.18 \times 10^6$  erg/cm) que la valeur du cobalt massif ( $1.3 \times 10^6$  erg/cm), ce qui témoigne d'un couplage somme toute assez mauvais entre les agrégats. Bien que le couplage d'échange soit faible, le modèle RAM est cependant beaucoup plus près des résultats que le modèle sans interaction, qui ne décrit bien l'aimantation qu'au-delà de  $0.95 M_s$ . Ce résultat est représentatif d'analyses similaires sur d'autres types de dépôts d'agrégats de cobalt, dont les résultats sont portés au tableau 4.3.

Une autre source de couplage magnétique entre agrégats est l'interaction dipolaire qui, contrairement à l'interaction d'échange, tend à désordonner le système. La prise en compte de ces deux contributions et des conséquences qu'elles entraînent sur les propriétés statiques et dynamiques des agrégats a donné lieu à une littérature considérable, qu'il n'est pas envisageable de passer en revue ici. Nous mentionnerons seulement les travaux récents de Allia [all01] où la prise en compte de l'interaction dipolaire entre particules de cobalt dans une matrice de cuivre conduit, dans l'analyse du comportement superparamagnétique, à une modification de la loi de Langevin par l'introduction d'une température effective d'interaction. D'autre part, une modification du modèle RAM a été récemment proposée par Nunes [nun05] pour rendre compte du superparamagnétisme.

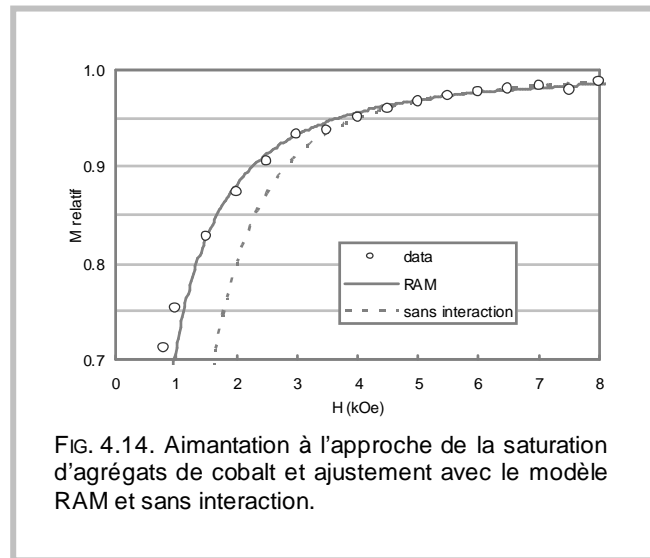




TABLEAU 4.3.  
Modèle d'anisotropie aléatoire appliqué aux agrégats de cobalt.

Diamètre (nm)	Type de couche	Dimensionnalité	$C(x)$	$R_a$ (nm)	$\lambda$	$K$ $10^6 \text{ erg/cm}^3$	$A$ $10^{-6} \text{ erg/cm}$
2.8 <sup>(a)</sup>	Couche épaisse au contact	3D	$\exp(-x^8/2)$	2.8	1.1	4.2	0.30
3-4 <sup>(b)</sup>	Couche épaisse au contact	3D	$\exp(-x)$	9.2	8	2.17	0.23
4.7 <sup>(c)</sup>	0.7 mc sous Ag	2D	$H(x)$	4.7	6.6	4.2	0.14
6.0 <sup>(c)</sup>	0.2 mc sous Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2D	$H(x)$	6.0	6	3.0	0.18

<sup>(a)</sup>[bin02] ; <sup>(b)</sup>[dum06] ; <sup>(c)</sup>[mor07].

#### 4.9. ANISOTROPIE D'ÉCHANGE

L'anisotropie de surface, tel qu'illustré précédemment, peut dominer l'anisotropie intrinsèque des agrégats. Un exemple supplémentaire en est donné par l'anisotropie d'échange résultant du couplage entre un agrégat ferromagnétique et un matériau antiferromagnétique. L'énergie d'échange étant forte, de l'ordre de 10 meV, on peut espérer imprimer à l'agrégat une partie de l'anisotropie souvent très élevée de l'antiferromagnétique. Parmi les différents systèmes étudiés – soit des agrégats ou des nanostructures gravés posés sur substrat, ou des agrégats en matrice antiferromagnétiques – ceux où l'on trouve les résultats les plus complets sont les agrégats cœur-coquille, avec un cœur ferromagnétique et une coquille antiferromagnétique [igl08]. Ce type de systèmes présente souvent un couplage très élevé, attribuable à une plus grande cohérence entre cœur et coquille.

##### 4.9.1 Élaboration d'agrégats cœur-coquille

Les agrégats cœur/coquille, avec un cœur ferromagnétique et une coquille antiferromagnétique, constituent un système relativement facile à réaliser par voie physique, soit par passivation sous vide d'agrégats déposés [gan93] [pen98] [mor04] [por06a] [dob07] ou par injection d'oxygène, en cours de croissance, dans la source d'agrégats [sku03]. Ainsi, avec notre source, on obtient en exposant à O<sub>2</sub> des agrégats déposés de cobalt une coquille dont l'épaisseur augmente comme le logarithme de la dose et est dans tous les cas inférieure à 1 nm.

La coquille ainsi formée est antiferromagnétique, avec des caractéristiques structurales et magnétiques proches de celle du CoO, même si la l'étude du couplage d'échange avec le cœur – présentée plus loin – laisse supposer qu'elle est magnétiquement défectueuse.

La fine couche d'oxyde, sur des agrégats de quelques nanomètres, est difficile à caractériser par diffraction X ou d'autres méthodes d'analyse structurale. Elle apparaît cependant parfois sur les clichés de microscopie à très haute résolution. Un exemple est donné à la figure 4.15 où quelques plans atomiques supplémentaires apparaissent en périphérie d'un agrégat icosaédrique de 6 nm. Les valeurs relatives des distances inter réticulaires de la coquille et du cœur sont très semblable à celles du Co et du CoO massif, l'absence de calibration absolue ne permettant pas de déterminer les variations fines des distances interatomiques. Une observation intéressante est néanmoins le fait que la coquille CoO est soit en épitaxie, soit en relation de macle avec le cœur, avec toujours une facette (111) en interface. Or, dans l'oxyde massif, les plans (111) sont justement ceux où l'aimantation peut être entièrement non-compensée ce qui le cas échéant favorise un couplage d'échange maximal.

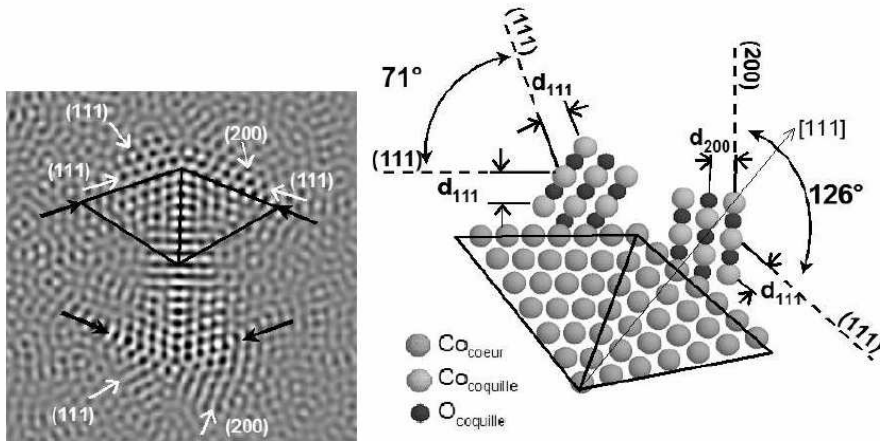


FIG. 4.15. À gauche : Image MEHR filtrée d'un agrégat de cobalt avec une coquille d'oxyde en relation de macle. Les flèches blanches sur l'image filtrée indiquent la direction des plans {111} et {200} de la coquille ; les flèches noires indiquent les plans de macle entre l'agrégat et la coquille. À droite : croissance de l'oxyde de cobalt sur un agrégat icosaédrique [por06] [cliché P. Bayle-Guillemaud].

#### 4.9.2 Mesures sur des cœur-coquille

La plupart du temps dans des systèmes F/AF en couches minces l'épaisseur de l'antiferromagnétique est telle que l'énergie de couplage avec le ferro est faible devant son énergie d'anisotropie, si bien qu'il n'est pas entraîné par le retournement du ferromagnétique. Dans les agrégats, par contre, le volume d'antiferromagnétique peut être beaucoup plus faible, donnant lieu à une situation plus complexe. Une approche intéressante pour caractériser les comportements possibles, proposée par Dobrynin *et al.* [dob05], est de tracer un diagramme de phase en fonction de quatre énergies magnétiques : l'énergie Zeeman du cœur ; les énergies d'anisotropie du cœur ferromagnétique et de la coquille antiferromagnétique ; et l'énergie d'échange à l'interface. Selon leurs valeurs relatives, trois comportements seront observés, résumés dans les « diagramme de phase » présenté à la figure 4.16 en fonction du diamètre du cœur ferromagnétique. Si l'énergie d'anisotropie de la coquille est faible et que le couplage d'échange est suffisamment élevé, celle-ci est entraînée par le retournement du cœur et on observe une augmentation de l'anisotropie effective de la particule. À l'inverse, si la coquille a une forte énergie d'anisotropie et que le couplage d'échange est important, le cœur ferromagnétique ne se retourne pas et on observe alors un décalage vertical du cycle d'aimantation. Le décalage d'échange correspond à un régime intermédiaire, où l'énergie d'anisotropie de la coquille et l'énergie Zeeman du

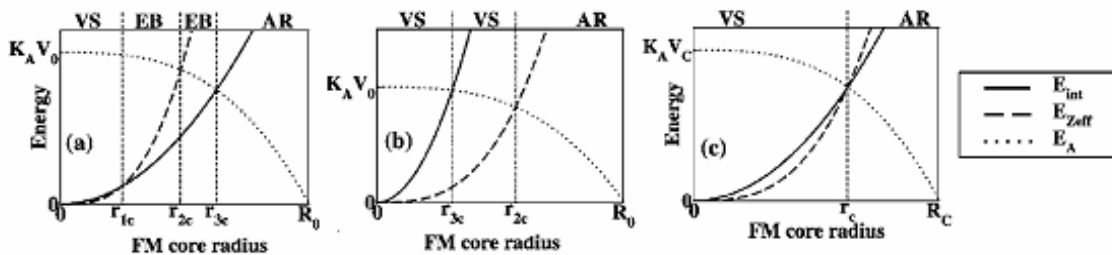


FIG. 4.16. Energie en fonction du rayon du cœur pour un agrégat cœur-coquille. (a) « gros agrégat » : décalage d'échange possible ; (b) « petit agrégat » : pas de décalage d'échange ; (c) cas limite [dob05].

cœur sont tous deux supérieurs à l'énergie de couplage. Une conséquence de ce modèle est qu'il existe une taille critique en deçà de laquelle l'anisotropie d'échange ne peut être observée. Ces prédictions ont été globalement vérifiées par la mesure sur des agrégats Co/CoO de 2 - 3 nm de diamètre où l'oxydation progressive de la particule donne lieu à une augmentation de l'anisotropie, puis à un décalage vertical, sans décalage d'échange [dob07].

Si ce modèle où sont comparées les contributions relative de la coquille, de l'interface et du cœur permet une approche plus fine de l'anisotropie d'échange de particules, il ne suffit pas à en appréhender toute la complexité. Selon le traitement classique, l'interaction d'échange entre le cœur et la coquille est décrite par une énergie d'interface  $\sigma S_F$ , avec  $\sigma$  une densité d'énergie superficielle et  $S_F$  la surface du cœur. Les résultats que nous avons pour notre part obtenus avec des agrégats Co/CoO montrent une des limites de cette analyse, dans la mesure où lorsque la quantité de matériau antiferromagnétique au contact du cœur est faible il importe de prendre en compte son *volume* dans le calcul du couplage avec le cœur, et non pas la seule *surface* de contact. Pour un cœur de volume  $V_F$ , d'aimantation spécifique  $M_S$  et dont le champ d'échange mesuré expérimentalement vaut  $H_E$ , l'énergie d'interaction est alors donné par

$$H_E M_S V_F = \sigma_V V_{AF}, \quad [4.7]$$

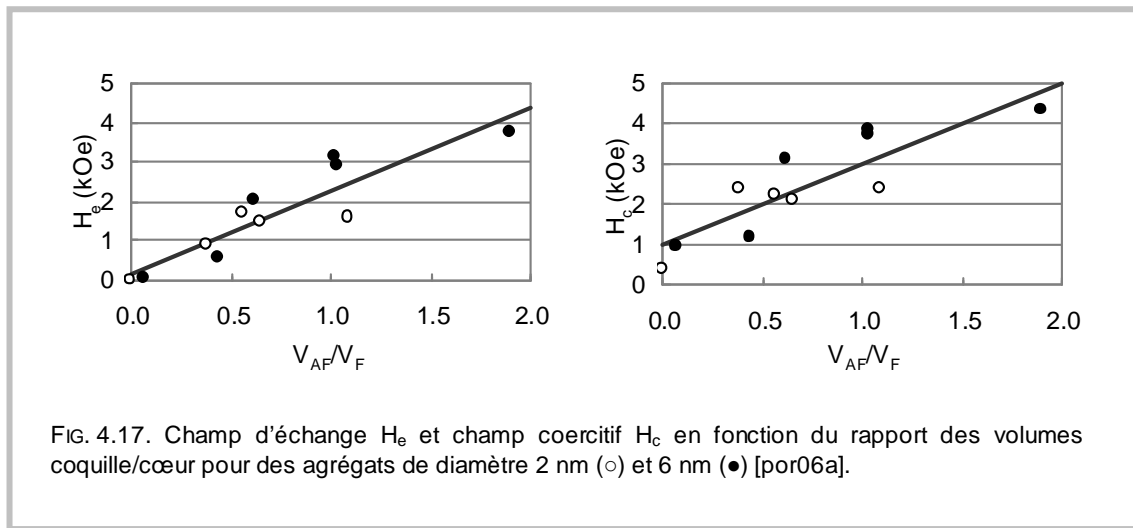
avec  $V_{AF}$  le volume antiferromagnétique et  $\sigma_V$  une densité d'énergie de couplage d'échange volumique. Par un même raisonnement, la mesure du champ coercitif  $H_c$  permet d'écrire l'énergie d'anisotropie selon

$$H_c M_S V_F = K_{Co} V_F + \kappa V_{AF}, \quad [4.8]$$

avec  $K_{Co}$  l'anisotropie du cobalt et  $\kappa$  une densité d'énergie d'anisotropie associée au couplage.

Selon [4.7] et [4.8],  $H_E$  et  $H_c$  sont tous deux proportionnels à  $V_{AF}/V_F$ . Les valeurs mesurées pour des agrégats de diamètre initial de 2 nm et 6 nm sont présentées à la figure 4.17.

L'analyse proposée ne peut évidemment pas s'appliquer lorsque le volume de l'antiferromagnétique devient trop important, qu'il s'agisse d'agrégats en matrice ou de couches minces. Ce que nous observons est le comportement lorsque la couche d'oxyde est en formation, avant qu'elle n'adopte un comportement « massif ». Nous avons comparé des résultats avec d'autres publiés sur des agrégats Co/CoO, mais l'interprétation est difficile dans la mesure où les épaisseurs des coquilles d'oxydes sont encore plus mal connues que les diamètres d'agrégats. Néanmoins, les valeurs maximales d'énergie d'échange – évaluée à partir de [4.7] – pour des agrégats de 6 nm sont de l'ordre de  $\sim 1.5 \times 10^{-15}$  erg [gan93], alors que nous trouvons  $0.35 \times 10^{-15}$  erg avec une coquille de 1 nm. Par extrapolation, on conclut que l'épaisseur au-delà de laquelle l'interaction d'échange atteint sa valeur limite est de l'ordre de 2 nm.



La condition sur la quantité minimale d'oxyde nécessaire à l'ancrage du cœur ferromagnétique s'entend au sens le plus large, tel que démontré par l'étude du couplage pour des agrégats Co ou Co/CoO, posés sur substrat inerte ou antiferromagnétique, en quantités telles qu'ils soient au contact ou non [por06b]. Ces résultats sont illustrés à la figure 4.18. On remarque que pour des agrégats sur SiO<sub>2</sub> les agrégats Co/CoO posés en faible quantité possèdent un fort champ de saturation mais peu de décalage d'échange – ce qui peut s'interpréter par le retournement sous champ des coquilles dans le premier cas, du fait de leur faible volume, alors que dans le second cas c'est le contact entre particules qui assure en quelque sorte le verrouillage de l'aimantation de l'antiferromagnétique. Dans le cas de particules posées sur CoO on observe peu d'effet sur l'aimantation pour une faible quantité d'agrégats Co – la surface de contact entre l'agrégat et le substrat est trop petite pour donner lieu à un couplage significatif – mais par contre, dans le cas d'agrégats cœur-coquille, l'ancrage est maximal quel que soit la densité d'agrégats puisque le couplage réalisé par le substrat lui-même, sans que soit nécessaire le contact direct entre coquilles. Mentionnons finalement que des effets un peu semblables de taille critique ont été récemment observés dans des bicouches CoFe/IrMn, avec dans ce cas différents régimes en fonction de la taille des cristallites IrMn [val08].

#### 4.9.3 Mesures sur agrégats uniques

Nous avons présenté à la section 4.2 des résultats de mesure sur agrégat unique par la technique  $\mu$ SQUID [wer97] [wer01], qui permet d'emblée d'aller au-delà de la seule mesure de l'anisotropie effective. La même technique appliquée à des agrégats cœur-coquille permet de visualiser l'effet du

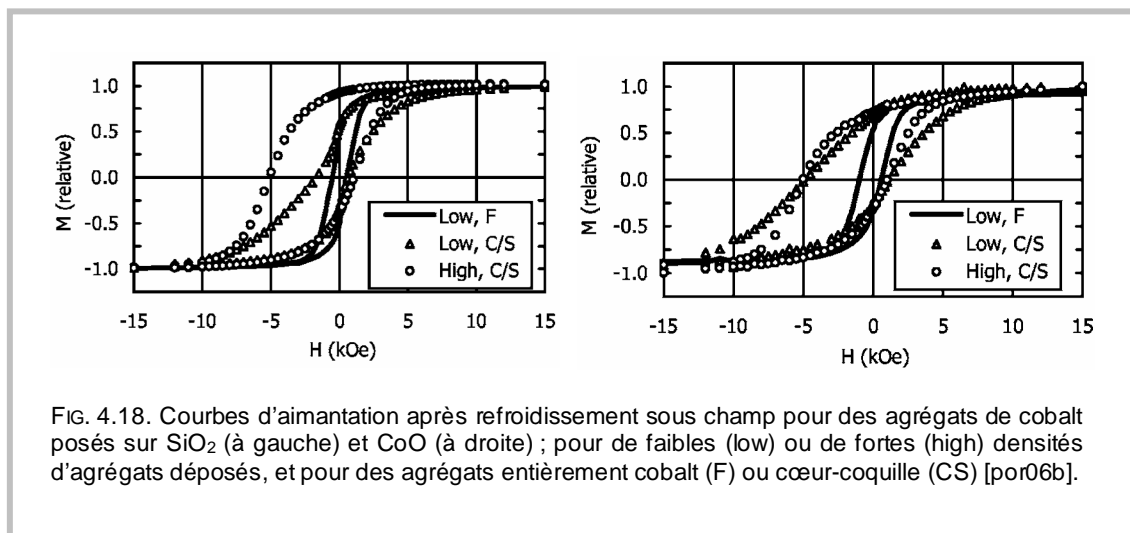


FIG. 4.18. Courbes d'aimantation après refroidissement sous champ pour des agrégats de cobalt posés sur SiO<sub>2</sub> (à gauche) et CoO (à droite) ; pour de faibles (low) ou de fortes (high) densités d'agrégats déposés, et pour des agrégats entièrement cobalt (F) ou cœur-coquille (CS) [por06b].

couplage d'échange sur un seul agrégat, et d'en déterminer certaines caractéristiques autrement masquées dans une mesure d'ensemble.

Des résultats préliminaires sur des agrégats de Co posés sur alumine indiquent que les particules sont uniaxiales, avec le plus souvent l'axe d'anisotropie orienté dans le plan de mesure [por06a]. Les courbes de champs de retournements sont des astroïdes parfaites, tel que prédit par le modèle de Stoner-Wohlfarth [sto48]. Les valeurs de constante d'anisotropie varient de  $0.4 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> à  $4.0 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>, en accord avec celles mesurées sur des assemblées de particules similaires rapportées à la section 4.4 [mor07].

Lorsque l'on mesure des agrégats de Co posés sur CoO la courbe de champ critique de retournement est toujours une astroïde, mais cette fois avec un léger décalage, tel qu'observé dans des assemblées d'agrégats, à cause encore une fois de la faible surface de contact entre l'agrégat et le substrat.

Les mesures les plus intéressantes sont toutefois celles effectuées avec des agrégats cœur-coquille posés sur CoO. Les courbes observées sont très différentes d'un agrégat à l'autre, avec le plus souvent des déviations importantes au comportement uniaxial. Un exemple est donné à la figure 4.19 pour un agrégat dont on a mesuré la courbe de champ critique de retournement après différents

refroidissements sous champ. Bien que l'anisotropie apparaisse globalement uniaxiale on voit nettement les déformations dues au couplage avec l'antiferromagnétique. Ainsi, après un refroidissement sous un champ appliqué selon  $\pm X$  l'astroïde apparaît étirée selon une direction difficile et après un refroidissement sous un champ appliqué selon  $\pm Y$  elle apparaît étirée selon une direction facile. On remarquera que les deux paires de courbes  $\pm X$  et  $\pm Y$  sont identiques par rotation, et que les déformations à la courbe critique ne se font pas suivant la direction du champ de refroidissement. Ces observations ne sont pas en accord avec l'image classique du couplage d'échange, où l'on attendrait plutôt un décalage rigide de l'astroïde dans la direction opposée au champ de refroidissement. Pour expliquer ces courbes, nous avons considéré l'effet du couplage du cœur ferromagnétique avec deux sous-réseaux antiferromagnétiques sur le champ de retournement dans un modèle de type Stoner-Wohlfarth. Le calcul indique que ce n'est que dans le cas où les deux sous-réseaux AF se retournent partiellement lors de la rotation du cœur et où, en plus, les sous réseaux ont des anisotropies dissemblables, que l'on observe des déformations de la courbe de champ de retournement semblables à celles observées. Autrement, la courbe est centro-symétrique. Ceci est illustré à la figure 4.19 où sont montrées deux courbes calculées, très semblables aux courbes mesurées [por08].

Ce résultat confirme au passage une des observations souvent rapportée sur ce genre de système, à savoir le caractère défectif de l'antiferromagnétique constitué par la coquille d'oxyde [tra06] [kod97] qui ne possède qu'une faible anisotropie. Une autre observation importante est que les sous réseaux AF ne s'orientent pas dans le sens du champ de retournement mais bien plutôt soit parallèlement, soit perpendiculairement à l'aimantation de la particule. Si on ajoute à cela le caractère non-local (du moins à cette échelle) du couplage d'échange mis en évidence précédemment, on réalise que la maîtrise de l'anisotropie de surface via l'anisotropie d'échange est sans doute possible, mais néanmoins d'une très grande complexité.

## 5. Conclusion

Lorsque l'on compare les différents résultats, tant théoriques qu'expérimentaux, sur l'anisotropie du cobalt il ressort que l'agrégat est somme toute un système beaucoup plus difficile à étudier. Alors que dans le massif on arrive à bien isoler les contributions magnétocristalline, magnétoélastique, de forme, ou autres, on doit se contenter le plus souvent d'une anisotropie effective, moyennée sur la taille et l'orientation. Il n'en reste pas moins que la somme des travaux publiés depuis les vingt dernières années permet de se faire une idée assez juste des phénomènes en jeu, notamment des effets de surface. Ces questions sont d'ailleurs de première actualité puisque, actuellement, la mise en œuvre de particules magnétiques nanométriques pour une kyrielle d'applications – du stockage de l'information à la thérapie magnétique – bute presque invariablement sur la trop faible anisotropie des agrégats. La véritable question dans ce contexte est de déterminer si les limites actuelles sont intrinsèques où si elles résultent de notre incapacité à synthétiser la bonne particule.

L'anisotropie magnétocristalline des agrégats est semblable à celle du matériau massif lorsque la structure cristalline est similaire. Cela étant on comprend alors que la démultiplication des axes cristallographiques dans les structures multimaclée ne peut qu'entraîner une réduction importante de l'anisotropie effective. Nous avons montré par un calcul d'anisotropie de Néel que ne subsiste plus à toute fin pratique que la contribution de surface, néanmoins exaltée par les déformations importantes de la maille cristalline. L'anisotropie effective varie alors rapidement selon que la couche externe est ou non remplie, ce qui est en accord avec un certain nombre d'observations expérimentales où la dispersion des valeurs d'anisotropie sur des assemblées d'agrégats est supérieure à ce que l'on peut attendre du fait de la seule dispersion des tailles.

Une forte anisotropie effective nécessite donc soit des particules avec un rapport de forme élevé, soit des particules avec une structure cristalline de symétrie plus basse. Parce que la croissance en phase vapeur est essentiellement isotrope, et parce que les germes à partir desquels elle est initiée sont relativement isotropes, les agrégats obtenus avec cette méthode sont quasi sphériques. À ce compte la croissance par voie chimique est plus riche puisque l'obtention de plaquettes ou de particules allongées, voire de nanocolonnes, est souvent rapportée dans la littérature. Il en va de même pour les agrégats obtenus par croissance sur surface, où on peut tirer parti de la mobilité des atomes pour obtenir des particules de forme et de structure particulières. La forme des agrégats obtenus par croissance en phase vapeur pourrait néanmoins être pilotée par un traitement post-dépôt, par exemple en initiant la coalescence contrôlée des agrégats par recuit ou par irradiation tel qu'observé dans des particules FePt.

L'intérêt de particules avec une structure cristalline orientée apparaît aussi plus clairement. Au vu des résultats sur les particules *fcc*, on peut anticiper que des particules de cobalt *hcp* seraient dix fois plus anisotropes avec qui plus est une anisotropie uniaxiale, ce qui augmente sensiblement l'anisotropie effective. Cependant, comme il est difficile d'imaginer un cristallite *hcp* compact dont l'énergie de surface soit faible, ce type de structure n'est pas favorisé. Conceptuellement, il faudrait pour y arriver diminuer l'énergie de surface en cours de croissance. Cela peut être obtenu en utilisant un surfactant, comme illustré dans le cas d'agrégats de métaux de transition avec l'argent, ou l'argent forme une coquille et où la structure cristalline du cœur peut être différente – bien qu'encore multimaclée – de celle observée pour des agrégats monoatomiques.

Au regard de ces résultats la synthèse d'agrégats d'alliages binaires possédant dans la phase massive une forte anisotropie magnétocristalline prend tout son intérêt. Nous n'avons pas abordé ce sujet dans ce mémoire. Néanmoins, s'il fallait résumer, ces systèmes étant plus complexes ils sont en conséquence plus difficiles à réaliser. S'agissant des systèmes FePt et CoPt, les plus étudiés, les exemples de mise en ordre spontanée lors de la croissance – tant par voie physique que par voie chimique – sont quasiment inexistantes. Pis encore, les calculs de la stabilité relative des différentes structures aux petites tailles indique que la structure de plus basse énergie n'est pas celle de la phase ordonnée. Encore ici, les conditions de croissance ou le traitement post-dépôt permettant de contourner cette difficulté restent à trouver. Nous évoquerons dans la section suivante quelques travaux en cours explorant deux pistes pour la mise en ordre : l'irradiation et la croissance en présence d'azote.

La corrélation entre moment orbital et anisotropie constitue d'autre part un levier sur lequel il est possible d'agir pour exalter ou piloter l'anisotropie. Cela a été exploité pour la croissance d'îlots ou de fils de longueurs diverses de cobalt sur platine, avec des anisotropies gigantesques. Si ces systèmes se prêtent bien à l'étude et à la mesure, ils sont néanmoins plus difficiles à mettre en œuvre pour qui voudra réaliser des nanostructures fonctionnalisées. Les conditions de dépôt parfois très particulières et les exigences extrêmes pour ce qui est de la préparation du substrat sont tout simplement incompatibles avec un tel objectif. Néanmoins, ces travaux font apparaître que l'anisotropie de surface de l'agrégat peut être pilotée plus facilement que l'anisotropie de volume tout en étant supérieure de plusieurs ordres de grandeurs. Avec des agrégats, il y a peut-être là un moyen de tirer parti de la ségrégation cœur coquille observée dans certains systèmes binaires. Une limite à cette approche est toutefois encore la nécessité d'avoir des particules non sphériques, sans quoi l'anisotropie de surface contribue pas ou peu à l'anisotropie effective.

D'autre part, les dépôts sur surface ou en matrice constituent une alternative, bien qu'entre les effets d'alliage, les effets de forme, et les effets magnétoélastiques, il soit difficile de faire la part des choses. Cette approche a aussi le démerite de limiter les possibilités de mise en œuvre des agrégats, par exemple dans des dispositifs spintroniques. Les particules étant enchâssés dans des matrices, le plus souvent, de métaux nobles, les effets de magnétorésistance ou magnéto coulombiens sont bien moindres que dans des matrices isolantes, qui d'autre part induisent une anisotropie de surface moins élevée. Un système des plus intéressants est à ce compte l'agrégat Co/CoO, dont la coquille isolante peut imprimer à la particule une bien plus forte anisotropie par couplage d'échange.

En conclusion, si l'anisotropie des particules nanométriques est connue dans ses grandes lignes, il reste beaucoup à faire pour d'une part optimiser la structure ou la nature des agrégats et, d'autre part, en tirer le meilleur parti pour l'élaboration de nanostructures et de dispositifs. Les limites de la croissance par voie physique, par voie chimique, ou par dépôt atomique n'ont certainement pas encore été atteintes mais il s'avère néanmoins crucial, surtout dans le cas de la croissance par condensation en phase vapeur, d'améliorer notre connaissance des mécanismes de croissance. Il est à espérer que le degré de maîtrise soit un jour suffisant pour piloter outre la taille – ce qui est le cas actuellement – la forme et la structure des agrégats, fussent-ils composés d'alliages. Ce n'est qu'à ce prix qu'il sera possible d'obtenir la souplesse que permet, par exemple, l'épitaxie par jet moléculaire.

## 6. Perspectives

### 6.1. INTRODUCTION

Les travaux conduits au sein de l'équipe Agrégats déposés ont été, jusqu'à maintenant, essentiellement centrés sur les propriétés magnétiques d'agrégats de cobalt. Pour la suite nous souhaitons poursuivre et compléter ces travaux et, d'autre part, les étendre à d'autres systèmes – les agrégats binaires – et d'autres classes de propriétés – les propriétés de transport.

La fabrication d'agrégats binaires est, à l'inverse de la fabrication d'agrégats de composition élémentaire, s'avère extrêmement difficile du fait de la difficulté à maîtriser, lors de la croissance, la structure de la particule. L'exaltation des effets de ségrégation dans de tous petits systèmes est telle qu'une démixtion partielle des éléments est presque toujours observée. Du fait de cette difficulté les efforts de recherche sur les agrégats binaires ont été presque exclusivement consacrés à l'obtention de particules d'alliage FePt et CoPt à forte anisotropie, pour des besoins liés à l'enregistrement magnétique. En conséquence l'étude plus fondamentale des propriétés magnétiques d'un alliage, en fonction de la taille et de la composition, reste à faire.

L'étude des propriétés de transport de systèmes à base d'agrégats est pour sa part motivée par la volonté de tirer parti des propriétés magnétiques d'agrégats cœur-coquille : étant données les fortes valeurs et l'asymétrie des champs de retournement induite par le couplage d'échange, il est possible d'imaginer des dispositifs où des structures où l'AMR ou la GMR se comporteraient de façon originale. D'autre part, la mise en évidence de phénomènes nouveaux liés à l'effet du champ électrique ou à l'effet spin-torque ouvre des perspectives intéressantes que nous souhaitons exploiter.

### 6.2. MESURES SUR PARTICULES UNIQUES

Les mesures de couplage d'échange sur des particules uniques présentées au chapitre précédent ont permis de mettre en évidence certaines caractéristiques inattendues de l'interaction entre la particule et l'antiferromagnétique. Une de celles-ci est le fait que la position stable de l'aimantation de la coquille - après recuit sous champ et sans champ appliqué - est soit parallèle, soit antiparallèle à l'axe de facile aimantation de l'agrégat. Or, selon le modèle le plus souvent utilisé pour décrire l'anisotropie d'échange on aurait plutôt attendu que l'aimantation de l'antiferro soit alignée par le champ de refroidissement, ce que nous n'avons pas observé.

Pour bien résoudre ces questions il serait capital de connaître, à l'échelle la plus fine possible, la direction de facile aimantation de l'antiferromagnétique. Malheureusement, et contrairement à celle de la particule qui est très facilement déterminée par la mesure  $\mu$ SQUID, la direction d'anisotropie de l'antiferromagnétique est difficile à mettre en évidence. Une façon de contourner le problème est de déposer l'agrégat sur un substrat monocristallin, d'orientation connue.

Nous avons donc abordé, dans le cadre de la thèse de Damien Le Roy, la synthèse de substrats antiferromagnétiques monocristallins par dépôt atomique avec, comme contrainte, la nécessité d'avoir une structure compatible avec le processus de lithographie électronique utilisé pour la réalisation des  $\mu$ SQUIDS.

L'approche qui paraissait la plus simple était la croissance par pulvérisation cathodique de CoO sur couche tampon de cuivre (001), lui-même déposé sur silicium (001) [gök01]. Cela impliquait que lors de la lithographie du  $\mu$ SQUID le cuivre soit gravé en entier, jusqu'au substrat de silicium. La piste de cuivre restant sous le niobium, même supraconducteur, était néanmoins trop gênante lors de la mesure électrique. Nous avons donc mis en œuvre une autre stratégie en déposant le CoO sur saphir (0001). Nous avons observé que la pulvérisation cathodique à partir de cible d'oxyde conduit invariablement à un mélange de CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Par contre la pulvérisation réactive d'une cible cobalt [hec77], à 200°C et avec 14% d'O<sub>2</sub>, permet d'obtenir une couche parfaitement texturée de CoO (111), de très faible rugosité, à partir desquelles nous avons élaboré les boucles  $\mu$ SQUIDS. Les échantillons ainsi réalisés permettront une étude beaucoup plus poussée des mécanismes du couplage en fonction de l'orientation relative du champ de refroidissement, de l'anisotropie de la particule, et de l'anisotropie du substrat.



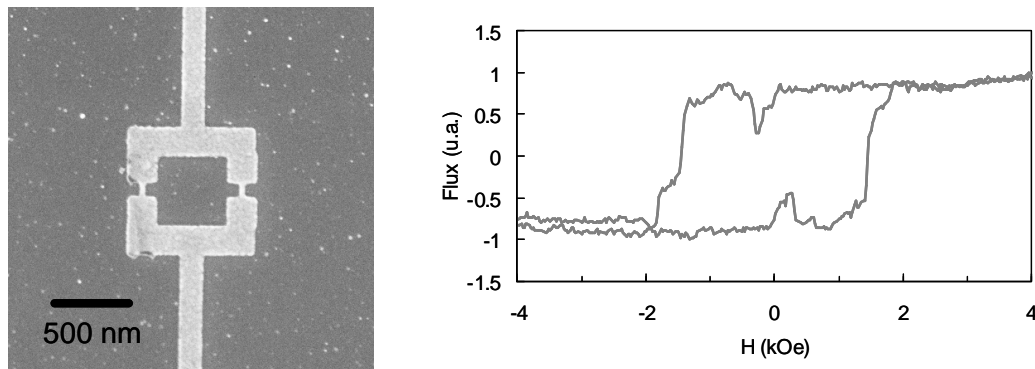


FIG. 6.1. À gauche : Boucle  $\mu$ SQUID sur saphir. Les jonctions Josephson font 50 nm par 20 nm. À droite : Mesure d'aimantation sur une particule unique de cobalt de 4.7 nm. [lithographie Thierry Croze].

Un effort particulier a aussi été fait, par nos collègues Thierry Fournier et Thierry Crozes de la plateforme technologique Nanofab de l'Institut Néel et, dans le cadre de sa thèse de Doctorat, par Cécile Raufast [rau07], pour améliorer la technique  $\mu$ SQUID en réalisant des dispositifs toujours plus petits. Le procédé actuel permet d'obtenir sur saphir des boucles de 500 nm, avec des jonctions Josephson de 50 nm par 20 nm, le tout gravé dans une couche de niobium de 8 nm d'épaisseur figure 6.1a. À ces dimensions le flux magnétique de la particule capté par la boucle est directement mesurable il devient possible d'observer non seulement le champ de retournement, mais aussi la courbe d'aimantation de particules individuelles. Un exemple d'une telle mesure est donné à la figure 6.1b, avec la mesure d'aimantation d'une particule de cobalt de 4.7 nm. Comme il est difficile d'établir la relation exacte entre le flux capté par la boucle et l'aimantation absolue de la particule, la mesure est relative. Néanmoins, pour une particule de cobalt de cette taille, nous savons que l'aimantation est de l'ordre de  $10^{-17}$  emu.

Un des objectifs de cette étude est aussi de réaliser la mesure du couplage d'échange lorsque l'anisotropie intrinsèque de l'agrégat et l'anisotropie d'échange sont comparables. Ceci n'était pas le cas avec des agrégats de cobalt dont l'anisotropie, à 40 mK, est bien supérieure à celle résultant du couplage. Pour ce faire, nous avons entrepris synthèse d'agrégats Ni et CuNi, d'anisotropie plus faible que le cobalt. Dans le cas des agrégats CuNi, la température de Curie décroissant linéairement avec la concentration de cuivre, il est aussi envisageable d'étudier le couplage dans un système où la température de Curie du ferromagnétique est inférieure à la température de Néel de l'antiferromagnétique.

### 6.3. PROPRIETES DE TRANSPORT DE SYSTEMES GRANULAIRES

Les systèmes à base d'agrégats magnétiques présentent des propriétés de transport dépendant du spin extrêmement riches et variées [yak07]. Pour la suite de nos études, nous souhaitons aborder ces problématiques en tirant parti des possibilités d'élaboration offertes par notre source à condensation gazeuse, et par notre connaissance des agrégats magnétiques, notamment les cœur-coquille.

Concernant la TMR, dans une jonction tunnel planaire ferromagnétique sa valeur dépend en théorie de la polarisation en spin  $P$  des électrodes. Pour le cobalt, avec  $P \sim 0.35$ , le modèle de Jullière [jul75] prédit une TMR de 28%. Dans un système granulaire l'effet est calculé en considérant qu'en absence de champ magnétique appliqué les aimantations des particules sont désordonnées, sans aimantation nette, et non pas antiparallèles comme dans le cas d'une jonction planaire. Lorsqu'un champ est appliqué une aimantation réduite  $m = M/M_s$  apparaît et la magnétorésistance vaut alors (dans le cobalt) [ino96] :

$$TMR = \frac{m^2 P^2}{1 + m^2 P^2} \leq 11\%, \quad [6.1]$$

L'utilisation d'agrégats cœur-coquille ou d'agrégats ancrés par anisotropie d'échange permet d'imaginer des structures où les aimantations de sont pas désordonnées en champ nul. Par exemple, si on considère une couche mélangeant agrégats Co et agrégats Co/CoO, on peut espérer une magnétorésistance qui dépend fortement de l'orientation du champ appliqué par rapport à la direction de l'échange.

Des effets encore plus complexes sont attendus lorsqu'est pris en compte la dépendance en spin du blocage de Coulomb, avec l'apparition de saut de magnétorésistance à chaque marche de Coulomb ou une oscillation du signe de la TMR due à l'accumulation de spins sur l'agrégat.

Ces effets ont été étudiés dans une large variété de systèmes à base d'agrégats ferromagnétiques, qu'il n'est pas nécessaire ici de passer en revue. Les études sur des agrégats cœur-coquille sont cependant beaucoup plus rares, la seule à notre connaissance étant celle de Peng sur les propriétés de transport de couches d'agrégats de cobalt déposés en présence d'oxygène [pen99], où est observée une TMR élevée, de plus de 20%, donc supérieure à la limite théorique évoquée plus haut. Ce travail pêche malheureusement par la caractérisation structurale sommaire et l'absence de mesures magnétiques, et il y a peu à en conclure.

L'intérêt pour les propriétés de transport de systèmes à base d'agrégats ferromagnétiques a d'autre part été ravivé par l'observation d'une magnétorésistance de 400%, à fort champ dans un alliage granulaire  $\text{Co}_{18}\text{Ag}_{82}$  (Fig. 6.2) [che06]. Cet effet est observé à forte densité de courant, estimée par les auteurs à  $10^8 \text{ A/cm}^2$ . Selon l'hypothèse formulée par les auteurs, la forte densité de courant polarisé stabilise, à fort champ, une configuration où une partie des aimantations des particules les plus petites est antiparallèle au champ appliqué. La configuration des aimantations est alors localement antiferromagnétique, malgré la présence du champ.

Les mécanismes de cette mise en ordre sont à ce jour totalement inconnus. Cependant, si les hypothèses évoquées sont justes, la réalisation de pistes lithographiées contenant des agrégats de tailles différentes constituerait un système idéal pour les tester. Encore ici les agrégats cœur-coquille pourraient permettre de réaliser des structures où des agrégats, côte à côte, auraient des anisotropies et un comportement sous champ radicalement différent.

Sous très forte densité de courant il serait aussi intéressant de mettre en évidence les effets sur l'antiferromagnétique, tels que ceux mis en évidence dans des spins-valves où il a été observé que le courant polarisé modifiait [wei07a], voire renversait [tan07], le champ de couplage entre l'antiferromagnétique et la couche ferromagnétique au contact. Ces travaux font suite à une étude théorique [nun06] où il a été suggéré que l'antiferromagnétique pouvait se retourner, sous l'effet d'un courant polarisé, à des densités de courant de l'ordre de  $10^5 \text{ A/cm}^2$ , alors que dans les nanostructures ferromagnétiques les densités de courant nécessaires au retournement de l'aimantation sont plutôt de  $10^{10} \text{ A/cm}^2$ .

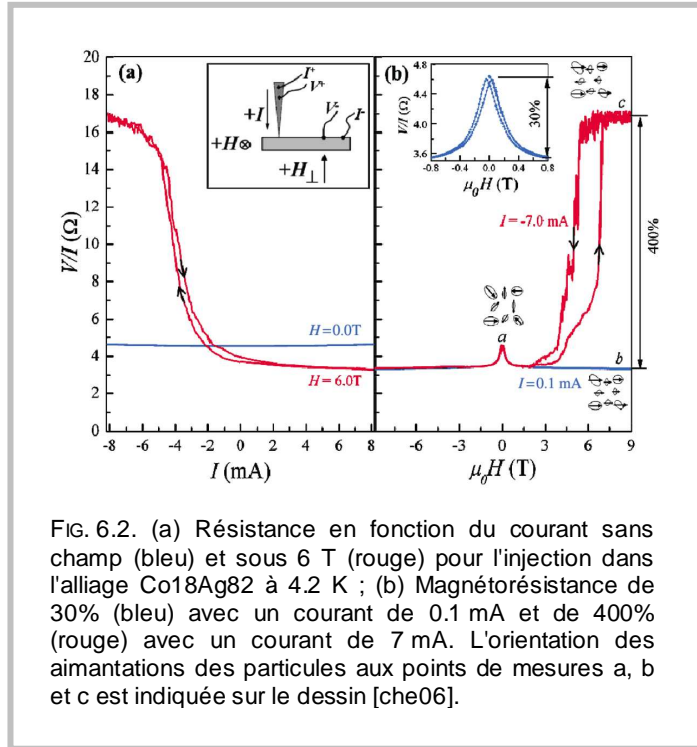


FIG. 6.2. (a) Résistance en fonction du courant sans champ (bleu) et sous 6 T (rouge) pour l'injection dans l'alliage  $\text{Co}_{18}\text{Ag}_{82}$  à 4.2 K ; (b) Magnétorésistance de 30% (bleu) avec un courant de 0.1 mA et de 400% (rouge) avec un courant de 7 mA. L'orientation des aimantations des particules aux points de mesures a, b et c est indiquée sur le dessin [che06].

Des travaux préliminaires pour réaliser les mesures de transport dans des systèmes à base d'agrégats ont été récemment entrepris dans notre équipe, dans le cadre du stage de Maîtrise d'Irina Groza [gro08]. Comme étape préalable à l'étude, nous avons choisi de réaliser la mesure de la magnétorésistance dans une couche mince d'agrégats cœur-coquille. La difficulté de cette mesure tient au fait que, jusque là, les cœur-coquille que nous étudions étaient fabriqués en exposant *après dépôt* des agrégats de cobalt à des doses mesurées d'oxygène. Or, il n'est pas possible de cette façon d'obtenir une oxydation homogène des particules lorsque l'épaisseur est bien supérieure à la monocouche, alors que pour les mesures de transport il faut une bonne percolation des agrégats. Nous avons donc défini un nouveau protocole de croissance où les agrégats de cobalt sont déposés *en présence* d'oxygène, le tout étant de trouver la pression permettant d'obtenir une oxydation correcte des particules. Les meilleurs résultats pour des couches de 20 nm d'agrégats de 5 nm de diamètre ont été obtenus en déposant les agrégats sous  $10^{-7}$  mbar (Fig. 6.3). On observe alors sur les mesures d'aimantation un décalage d'échange de plusieurs kOe. Ce résultat est en soit surprenant puisque, si l'on traduit cette pression en dose, on en arrive à des expositions de l'ordre de 50 L alors qu'en oxydant des agrégats déposés 2000 L (cf. Section 4.9.1) étaient nécessaires pour obtenir un décalage d'échange comparable. La différence entre les deux techniques indiquerait que le temps d'exposition, beaucoup plus long dans le cas d'agrégats déposés en présence d'oxygène, est le facteur déterminant pour l'obtention de structures cœur-coquille.

Plusieurs étapes de validation seront encore nécessaire pour obtenir la structure d'échantillon voulue, où le transport électronique s'effectue par passage tunnel au travers la coquille antiferromagnétique, mais nous sommes néanmoins encouragés par la mesure d'une magnétorésistance. De 0.01% Mlle Groza poursuivra ces travaux dans le cadre de sa thèse de doctorat, dont le financement est assuré par le RTRA « Nanosciences à la limite de la nanoélectronique ».

#### 6.4. EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES

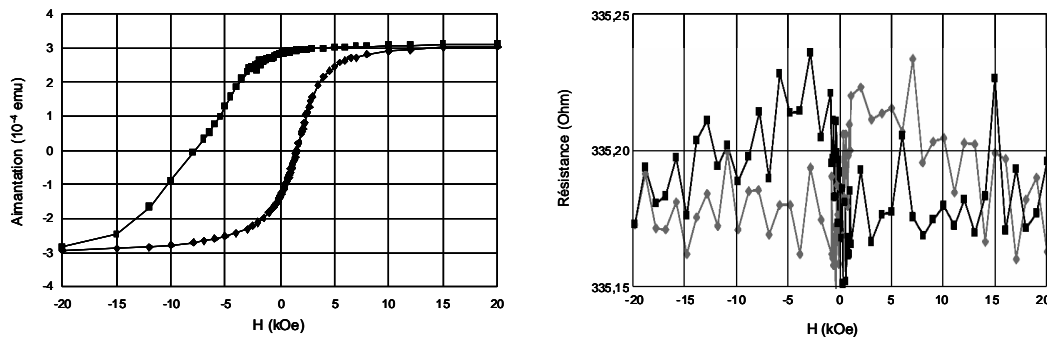


FIG. 6.3. Aimantation et magnétorésistance d'une couche de 20 nm d'agrégats cœur-coquilles Co/CoO. À gauche : Courbe d'aimantation à 6 K, refroidi sous 30 kOe; À droite : Magnétorésistance à 10 K. La courbe grise est mesurée en champ croissant, la courbe noire en champ décroissant [gro08].

Il a récemment été démontré que l'anisotropie d'une couche mince FePt ou FePd peut être pilotée par la charge électrique [wei07b]. Ce résultat laisse entrevoir la possibilité d'utiliser un champ électrique, en lieu et place d'un champ magnétique ou d'un courant électrique, pour contrôler les propriétés de nanostructures magnétiques. L'objectif du travail que nous avons entrepris est la mise en évidence, dans des systèmes cœur-coquille, de la modification du couplage d'échange en fonction de l'état de charge de la particule. Cette étude est menée dans le cadre du projet RTRA Pomme, dont les partenaires sont le SP2M, l'Institut Néel, Crocus, et G2Elab.

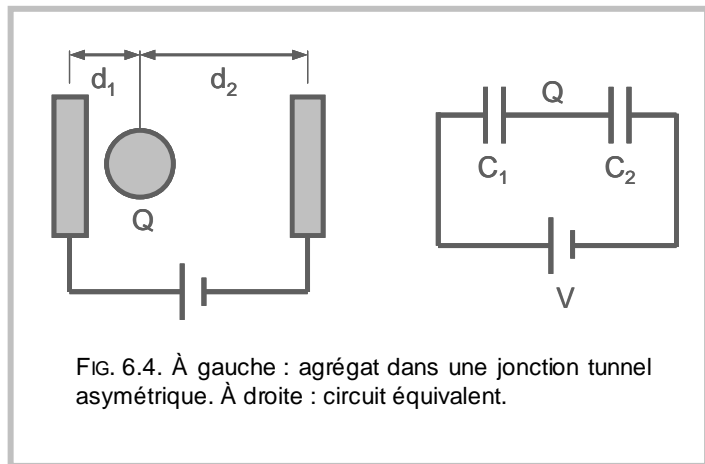
Pour charger l'agrégat cœur-coquille celui-ci est inséré dans une jonction tunnel asymétrique tel que présenté à la figure 6.4. Ce système est modélisé par un circuit avec deux condensateurs en série, la charge  $Q$  sur l'agrégat de diamètre  $D$  étant donnée par la relation

$$Q = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}, \text{ avec } C_{1,2} = \frac{\epsilon \epsilon_0 \pi D^2}{d_{1,2}}. \quad [6.2]$$

Pour un agrégat de 3 nm de diamètre, posant  $d_2 \gg d_1$  et  $\epsilon = 4$  (valeur typique pour l'alumine), considérant d'autre part que la tension de claquage d'une telle jonction se situera au mieux entre 5 et 10 V, il est possible d'accumuler sur la particule une vingtaine de charges. Par écrantage, celles-ci auront tendance à s'accumuler à la surface de l'agrégat, là justement où le couplage d'échange avec la coquille antiferromagnétique est localisé.

Pour un agrégat de cobalt de 3 nm (1400 atomes), la couche extérieure compte environ 500 atomes portant chacun 9 électrons de valence. La vingtaine de charges additionnelles modifiera donc de  $\pm 0.5\%$  le nombre d'électrons. Il n'est pas possible d'anticiper l'effet direct de cet apport de charges sur le couplage d'échange. Cependant, si on se rapporte à la courbe de Slater-Pauling de l'aimantation en fonction du nombre d'électrons de valence on peut attendre une modification réversible de l'aimantation de 5%, ce qui est mesurable. Quant à l'anisotropie du cobalt, le calcul en fonction du nombre d'électrons de valence pour une monocouche libre prévoit une diminution de 50% lorsque l'on ajoute ou retranche 0.5 électron par atome. Encore là, la variation d'anisotropie attendue est de 5% [bru89]. Seront recherchés les effets possibles de ces variations sur le processus de mise en place de l'anisotropie d'échange (lors de la procédure de refroidissement sous champ) ou sur la coercivité et le décalage d'échange.

La réalisation de ce projet implique la mise en œuvre de moyens de caractérisation nouveaux. Pour des jonctions tunnel suffisamment fines l'effet de la charge pourrait être détecté par la mesure des propriétés de transport à travers la barrière, mais le nombre effectif de charge qu'il serait alors possible de mettre sur l'agrégat est limité par la tension de claquage de la jonction. Par contre, si la barrière est suffisamment épaisse pour limiter les courants de fuite, et bien que la charge portée par l'agrégat soit plus faible à tension égale, il serait possible de mesurer les propriétés magnétiques des particules par magnétométrie SQUID avec un appareil modifié à cet effet. Une autre solution est la mesure par réflectivité Kerr à basse température, en cours d'installation au laboratoire.



## 6.5. DIAGRAMME DE PHASE MAGNETIQUE D'AGREGATS BINAIRES

Tel qu'évoqué en introduction, l'étude systématique des propriétés magnétiques d'agrégats d'alliages n'a pas, à ce jour, été réalisée. Nous avons récemment entrepris une telle étude en réalisant la synthèse d'agrégats  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{100-x}$ . Sous forme massive le cuivre et le nickel forment une solution solide *fcc*, sans aucune phase ordonnée sur toute la plage de concentrations. L'alliage est ferromagnétique quand le contenu nickel est supérieur à  $\sim 45$  at.%, avec une aimantation et une température de Curie qui varient linéairement avec la concentration de nickel. D'un point de vue théorique ce comportement est l'illustration parfaite du modèle de bandes rigides, où les électrons de valence du cuivre remplissent graduellement les bandes *d* du nickel. Cette simplicité de la structure et du magnétisme rend cet alliage tout indiqué pour la recherche d'effets de taille sur l'aimantation, la température de Curie ou l'anisotropie.

### 6.5.1 Mesures d'aimantation

La croissance d'agrégats  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{100-x}$  à l'aide de la source à condensation gazeuse ne pose pas de difficulté particulière. Un flux intense de particules nanométriques est obtenu pour toute la gamme de concentration, et il a été vérifié par fluorescence X que la composition moyenne des agrégats est identique à celle de la cible de pulvérisation utilisée. Il est de ce fait relativement aisé de réaliser des dépôts de quelques nanomètres d'épaisseur équivalente d'agrégats autour de 5 nm de diamètre. Par contre, il s'est avéré que la taille du faisceau d'agrégats à la sortie de la source était dans le cas des particules CuNi beaucoup plus petite que ce que nous trouvons généralement. La mesure à la balance à quartz n'est alors plus une mesure fiable de la quantité d'agrégats déposés : Connaissant mal la quantité déposée, il n'est plus possible à partir d'une mesure au magnétomètre SQUID de déterminer l'aimantation spécifique des agrégats. Pour réaliser une mesure absolue de la quantité de matière sur chaque dépôt – et, au passage, pour vérifier la concentration en cuivre et nickel des agrégats – nous avons effectué un test de dosage par RBS en collaboration avec Pascal Andreazza du CRMD d'Orléans. Ces tests étant concluants, nous allons dans le courant de l'automne 2008 réaliser une campagne de mesure plus systématique avec l'aide financière du GDR Nanoalliages, dont nous sommes partenaires.

Les toutes premières mesures d'aimantation sont présentées à la figure 6.5 [ler06]. Il y a peu de résultats, mais on remarque que les agrégats  $\text{Cu}_{29}\text{Ni}_{71}$  ont une aimantation qui n'est qu'à 70% de celle de l'alliage massif correspondant. Il faut bien évidemment vérifier si cette tendance est confirmée dans d'autres alliages, mais elle est relativement surprenante au regard d'observations expérimentales qui, dans le massif, indiquent un enrichissement en cuivre de la surface [noa03] [vah86]. Si le même phénomène survenait dans les agrégats, il conduirait à un enrichissement en nickel du cœur et, toutes choses égales par ailleurs, à une augmentation de l'aimantation. De même, les premières observations en microscopie électronique à très haute résolution sur des agrégats  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{60}$  montrent que ce sont des icosaèdres. Or, l'augmentation du paramètre de maille, tel qu'il est calculé dans les icosaèdres, est encore là susceptible d'entraîner une augmentation de l'aimantation [ter82] [hen99].

Pour la suite de l'étude, si la piste d'une démixtion partielle se confirme, il pourrait être nécessaire d'effectuer une cartographie chimique par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) qui, contrairement à bien d'autres technique, permettrait sans doute un contraste suffisant entre le cuivre et le cobalt, une telle caractérisation ayant été réalisée avec succès sur des particules FePt [del07]. D'autre part, si nous parvenons à déterminer les caractéristiques structurales des agrégats, il est possible d'en calculer les effets sur propriétés magnétiques du système NiCu par un calcul de structure de bande. Nous avons déjà pris contact avec Cyrille Barreteau, du CEA/DRECAM, avec qui il sera possible de mener cette étude.

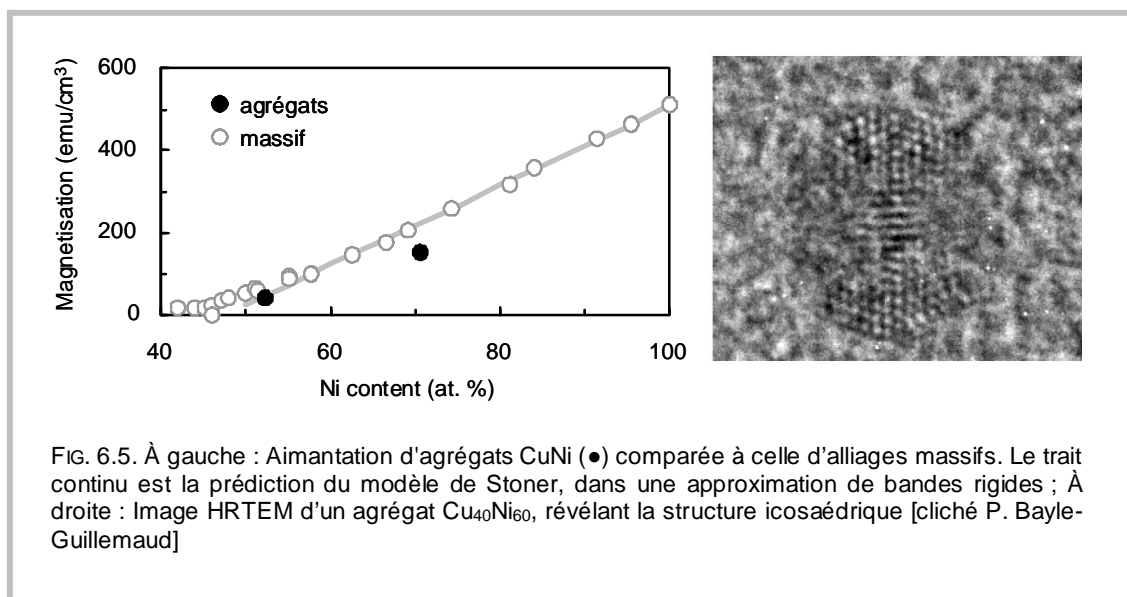


FIG. 6.5. À gauche : Aimantation d'agrégats CuNi (●) comparée à celle d'alliages massifs. Le trait continu est la prédiction du modèle de Stoner, dans une approximation de bandes rigides ; À droite : Image HRTEM d'un agrégat  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{60}$ , révélant la structure icosaédrique [cliché P. Bayle-Guillemaud]

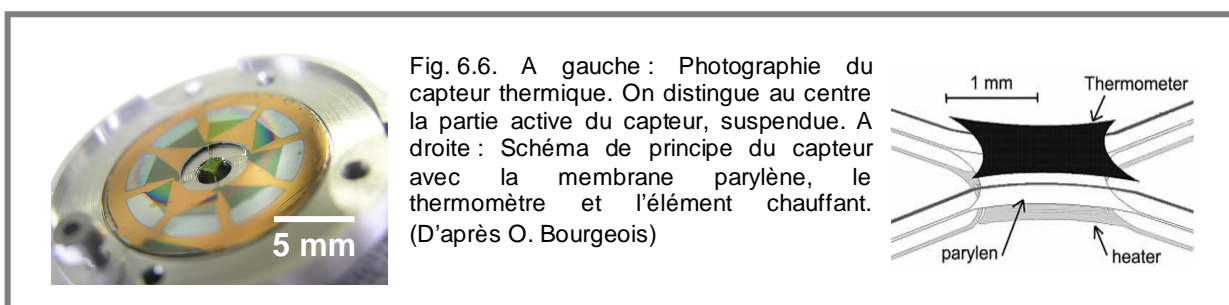
### 6.5.2 Mesures des propriétés magnétiques par calorimétrie

La température de Curie est, avec l'aimantation spécifique, la principale manifestation de l'ordre ferromagnétique. Comparée au massif la transition magnétique des agrégats est susceptible d'être décalée ou élargie, révélant ainsi des modifications provenant de la différence de structure ou de la contribution de la surface.

La mesure de la température de Curie d'agrégats nanométriques est toutefois compliquée par le fait que, à la température où survient la transition, les particules sont superparamagnétiques et ne présentent pas d'aimantation spontanée mesurable. Lors d'une mesure par magnétométrie, l'aimantation des particules se confond avec celle du substrat et il devient difficile de localiser la transition magnétique.

Pour contourner cette difficulté nous avons entrepris, avec nos collègues Olivier Bourgeois et Aitor Lopeandia du groupe TPS (Thermodynamique des petits systèmes) de l'Institut Néel, la mise au point d'un système de mesures différentielles appliqué à la calorimétrie AC [lop05] [lop05], utilisant des membranes suspendues en silicium (pour des températures aussi basses que 20 mK) [bou05] ou à base de polymères (jusqu'à 400 K), illustrés à la figure 6.6 [bou07].

Prenant en compte la sensibilité des capteurs (pour le silicium :  $10 \times 10^{-18}$  J à 1 K, avec une résolution de  $10^{-5}$ ) et la variation de chaleur spécifique du CuNi à la transition (chaleur spécifique de 0.4 J/g/K avec un saut de 5% à  $T_C$ ) ceux-ci devront permettre de détecter la transition sur des quantités d'agrégats en dessous du microgramme. Cette étude, outre son intérêt intrinsèque, étendra et complètera le volet sur l'étude des propriétés structurales et de l'aimantation précédemment décrit.



### 6.7. CROISSANCE D'AGREGATS EN PRESENCE D'AZOTE

La difficulté à obtenir des agrégats binaires ordonnés, même lorsqu'il n'y a pas démixtion, constitue un enjeu technologique majeur. De ce fait de nombreuses voies ont été explorées pour mettre en ordre, après dépôt, des particules magnétiques. Le cas le plus souvent étudié est à l'évidence l'alliage FePt où la croissance, tant en phase gazeuse que par voie chimique conduit invariablement soit à une structure *fcc* chimiquement désordonnée, soit à une structure multimaclée. La structure des agrégats peut après coup être modifiée par recuit mais, le plus souvent, celui-ci s'accompagne d'une forte augmentation de la taille des particules et d'une augmentation de la largeur de la distribution de taille.

S'agissant de particules FePt obtenues à l'aide d'une source magnétron, une étude récente a néanmoins démontrée qu'il était possible d'obtenir directement la phase voulue par le recuit en vol, à 1000°C, d'agrégats ayant été formés en présence d'azote [dmi06]. En utilisant comme gaz de pulvérisation un mélange 75% Ar / 25% N avec 25%, le flux de particules obtenus compte 16% de particules  $L_{10}$  sans aucune variation notable de la taille moyenne.

Bien que le processus de croissance de ces particules ne soit pas connu, on peut supposer que le mécanisme mis en jeu dans les agrégats soit similaire à celui observé dans l'alliage CoN, pour lequel il existe quelques données dans la littérature [suz95] [mat86]. Selon les observations rapportées, l'alliage massif CoN possède une structure zinc blende et est paramagnétique. Sous recuit il se décompose à 300°C pour laisser la place à du Co pur dans la phase *hcp*, l'azote s'étant évaporé (Fig. 6.7). Si un tel

mécanisme est présent dans les particules nanométriques il pourrait s'agir là d'une piste pour ordonner chimiquement, à basse température, sans risque de coalescence, les agrégats.

Nous avons depuis peu commencé l'étude de cette voie de croissance, très facile à mettre en œuvre puisqu'elle ne requiert aucune modification de la source. Nos premiers essais ont porté sur la synthèse d'agrégats CoN et CoPtN, dont les propriétés magnétiques ont été mesurées avant et après recuit.

Les premiers résultats, sur des agrégats CoN sont illustrées à la figure 6.8. Avant recuit l'aimantation mesurée est quasi nulle, ce qui correspond bien à une phase paramagnétique semblable à celle observée dans le massif. Après recuit à 700°C, le même échantillon présente une aimantation ferromagnétique à l'ambiante indiquant une modification profonde de la nature des particules. La mesure FC/ZFC indique de plus que les

agrégats sont ferromagnétiques à l'ambiante. Bien que les clichés MEB avant et après recuit ne montrent pas de changement important de l'allure du dépôt, le fait que la rémanence à l'ambiante soit très faible après recuit pourrait laisser supposer que les particules sont plus grosses et polydomaines. Des résultats similaires ont été obtenus avec des agrégats CoPtN, si ce n'est que dans ce dernier cas les agrégats sont dès le départ faiblement ferromagnétiques. Il reste à vérifier si le choix des conditions de croissance n'était pas optimal pour obtenir une phase paramagnétique ou si, au contraire, il s'agit d'une propriété intrinsèque de l'alliage ternaire.

La suite de ces travaux nécessitera une étude plus systématique de l'évolution des propriétés structurales et magnétique sous recuit, à des températures intermédiaires, avec comme objectif la

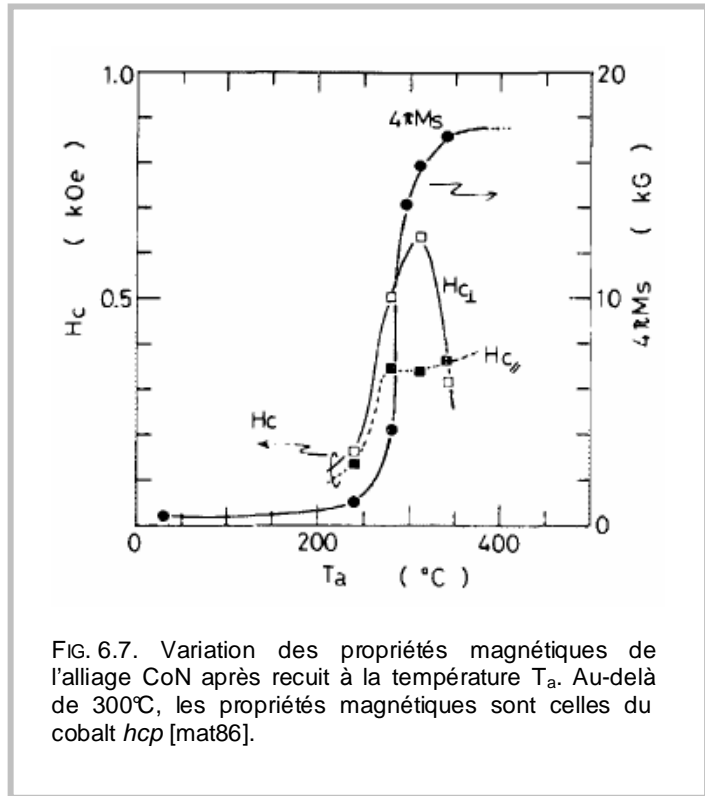


FIG. 6.7. Variation des propriétés magnétiques de l'alliage CoN après recuit à la température  $T_a$ . Au-delà de 300°C, les propriétés magnétiques sont celles du cobalt hcp [mat86].

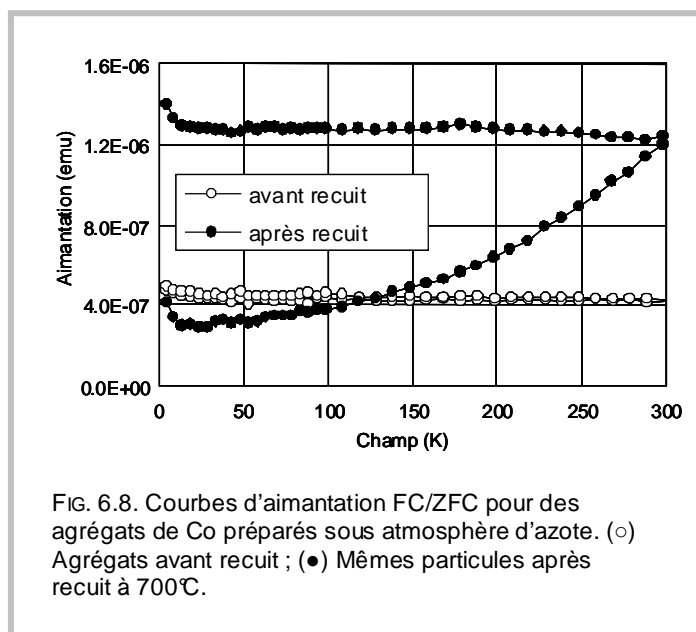


FIG. 6.8. Courbes d'aimantation FC/ZFC pour des agrégats de Co préparés sous atmosphère d'azote. (○) Agrégats avant recuit ; (●) Mêmes particules après recuit à 700°C.

recherche des conditions permettant le passage de la phase azotée à une phase magnétique, sans altération de la taille des particules, tout particulièrement dans le cas des particules CoPt. Une des voies explorées est l'influence de l'irradiation, avec des ions  $\text{He}^+$  de 30 keV, dont il a été précédemment démontré qu'elle pouvait, sur des films minces FePt, induire la mise en ordre à des températures bien inférieures à celles observées dans le cas de recuits thermiques simples [ber03]. Ce travail est mené en collaboration avec Olivier Plantevin et Harry Bernas, du Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (C.S.N.S.M.) et Alexandra Mougin, du LPS d'Orsay, dans le cadre de l'ANR Camaïeu. Dans ce cadre une campagne de mesures de diffraction X, avec irradiation et recuit in-situ, aura lieu à l'ESRF début décembre 2008.

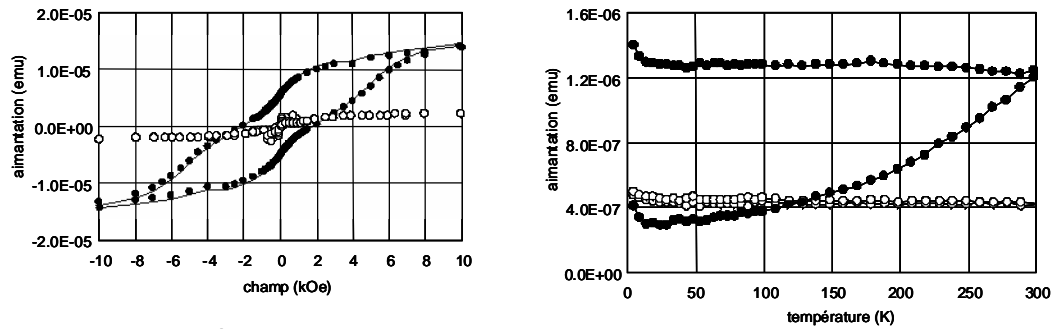
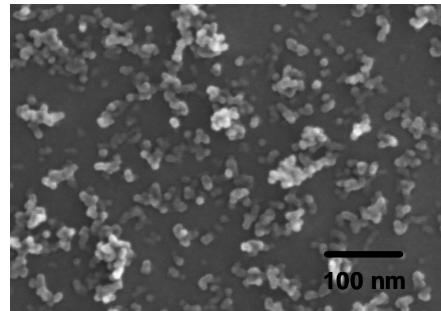
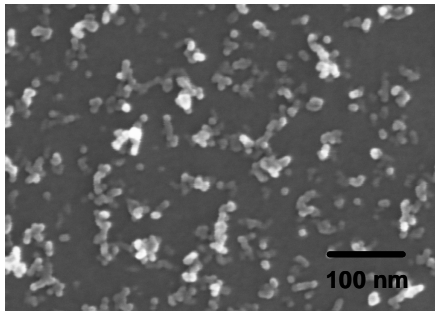


FIG. 6.8. En haut : À gauche : Aimantation à 6 K d'agrégats CoN avant recuit à 700°C ( $\circ$ ) et après ( $\bullet$ ) ; À droite : Courbes FC/ZFC avant recuit ( $\circ$ ) et après recuit ( $\bullet$ ). En bas : Images MEB avant recuit (à gauche) et après (à droite).







# Références

- [agu00] F. Aguilera-Granja, J.M. Montejano-Carrizales, J. Guevara, et A.M. Llois, Phys. Stat. Sol. (b) **220**, 455 (2000).
- [agu06] F. Aguilera-Granja, J.M. Montejano-Carrizalez, et R.A. Guirado-López, Phys. Rev. B **73**, 115422 (2006).
- [aha96] A. Aharoni, "Introduction to the theory of ferromagnetism", Oxford University Press, Oxford (1996).
- [aha99] A. Aharoni, J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 786 (1999).
- [aha00] A. Aharoni, J. Appl. Phys. **87**, 526 (2000).
- [aku31] N.S. Akulov, Z. Phys. **67**, 794 (1931).
- [and07] C. Andersson, B. Sanyal, O. Eriksson, L. Nordström, O. Karis, D. Arvanitis, T. Konishi, E. Holub-Krappe, et J. Hunter Dunn, Phys. Rev. Lett. **99**, 177207 (2007).
- [ash92] R.L. Asher, D.A. Micha, et P.J. Brucat, J. Chem. Phys. **96**, 7683 (1992).
- [aub68] G. Aubert, J. Appl. Phys. **39**, 504 (1968).
- [bae04] Y.C. Bae, H. Osanai, V. Kumar, et Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **70**, 195413 (2004).
- [bai05] J. Bai et J.P. Wang, Appl. Phys. Lett. **87**, 152202 (2005).
- [ban06] J. Bansmann, M. Getzlaff, A. Kleibert, F. Bulut, R.K. Gebhardt, et K.H. Meiwes-Broer, Appl. Phys. A **82**, 73 (2006).
- [bar02] L. Bardotti, B. Prevel, P. Jensen, M. Treilleux, P. Melinon, A. Perez, J. Gierak, G. Faini et D. Mailly, Appl. Surf. Sci. **191**, 205 (2002).
- [bar08] J. Bartolomé, L.M. García, F. Bartolomé, F. Luis, R. López-Ruiz, F. Petroff, C. Deranlot, F. Wilhelm, A. Rogalev, P. Bencok, N.B. Brookes, L. Ruiz, et J.M. González-Calbet, Phys. Rev. B **77**, 184420 (2008).
- [bas95] T. Bastug, W.D. Sepp, B. Fricke, E. Johnson, et C.M. Barshick, Phys. Rev. A **52**, 2734 (1995).
- [bau06] S. Baud, C. Ramseyer, G. Bihlmayer, et S. Blügel, Phys. Rev. B **73**, 104427 (2006).
- [bea59] C.P. Bean, J.D. Livingston, et D.S. Rodbell, J. Phys. Rad. (Paris) **20**, 298 (1959).
- [bei98] S.V. Beiden, W.M. Temmermann, Z. Szotek, G.A. Gehring, G.M. Stock, Yang Wang, D.M.C. Nicholson, W.A. Shelton, et H. Ebert, Phys. Rev. B **57**, 14 247 (1998).
- [ber03] H. Bernas, J.P. Attané, K.-H. Heinig, D. Halley, A. Marty, P. Auric, D. Ravelosona, C. Chappert, et Y. Samson, Phys. Rev. Lett. **91**, 077203 (2003).
- [bir66] R.R. Birss, "Symmetry and Magnetism", in "Selected Topics in Solid State Physics, Vol. III", éd. E.P. Wohlfarth, North-Holland (1966).
- [boc94] G. Bochi, O. Song, et R.C. O'Handley, Phys. Rev. B **50**, 2043 (1994).
- [bin02] C. Binns et M.J. Maher, New J. Phys. **4**, 85.1 (2002).
- [bou05] O. Bourgeois, S.E. Skipetrov, F. Ong, and J. Chaussy, Phys. Rev. Lett. **94**, 057007 (2005).
- [bou07] O. Bourgeois, C. Macovei, E. André, J.-L. Garden, J. Chaussy, et D. Givord, J. Magn. Magn. Mater. **316**, 94 (2007).
- [boz54] R.M. Bozorth, Phys. Rev. **96**, 311 (1954).
- [bre87] C. Bréchnignac, P. Cahuzac, et J.P. Roux, J. Chem. Phys. **87**, 229 (1987).
- [bro40] H. Brooks, Phys. Rev. **58**, 909 (1940).
- [bro87] F.J.A. den Broeder, D. Kuiper, et H.J.G. Draaisma, IEEE Trans. Magn. **MAG-23**, 3696 (1987).
- [bro88] F.J.A. den Broeder, D. Kuiper, A.P. van de Mosselaer, et W. Hoving, Phys. Rev. Lett. **60**, 2769 (1988).
- [bro91] F.J.A. den Broeder, W. Hoving, et P.J.H. Bloemen, J. Magn. Magn. Mater. **93**, 562 (1991).
- [bru88] P. Bruno, J. Phys. F **18**, 1291 (1988).
- [bru89] P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989).
- [bru93] P. Bruno, in "Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen" (KFA Jülich, Jülich 1993), p. 24.1.
- [car85] P.F. Carcia, A.D. Meinhaldt, et A. Suna, Appl. Phys. Lett. **47**, 178 (1985).
- [car88] P.F. Carcia, J. Appl. Phys. **63**, 5066 (1988).
- [cha88] C. Chappert et P. Bruno, J. Appl. Phys. **64**, 5736 (1988).
- [cha04] C.M. Chang et M.Y. Chou, Phys. Rev. Lett. **93**, 133401 (2004).
- [che94] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, et G. C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys. **76**, 6316 (1994).
- [che95] J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, et G.C. Hadjipanayis, Phys. Rev. B **51**, 11527 (1995).
- [che03] D.X. Chen et L. Pascual, IEEE Trans. Magn. **39**, 510 (2003).
- [che06] T.Y. Chen, S.X. Huang, C.L. Chien, et M.D. Stiles, Phys. Rev. Lett. **96**, 207203 (2006).
- [chu00] C.K. Chung, I. Arai, et S.M. Lee, Trans. Mater. Soc. Jpn **25**, 955 (2000).
- [chu83] E.M. Chudnovsky, J. Magn. Magn. Mater. **40**, 21 (1983).
- [chu86] E.M. Chudnovsky, W.M. Saslow, et R.A. Serota, Phys. Rev. B **33**, 251 (1986).
- [chu88] E.M. Chudnovsky, J. Appl. Phys. **64**, 5771 (1988).
- [cul72] B.D. Cullity, "Introduction to magnetic materials", Addison-Wesley (1972).
- [daa90] G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly, et M.F.H. Schuurmans, Phys. Rev. B **42**, 7270 (1990).
- [daa94] G.H.O. Daalderop, P.J. Kelly, et M.F.H. Schuurmans, Phys. Rev. B **50**, 9989 (1994).
- [dav95] K.J. Davies, S. Wells, R.V. Upadhyay, S.W. Charles, K. O'Grady, M. El Hilo, T. Meaz, et S. Mørup, J. Magn. Magn. Mater. **149**, 14 (1995).
- [die81] T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powers, et R.E. Smalley, J. Chem. Phys. **74**, 6511 (1981).
- [del06] M. Delalande, "Synthèse chimique, structure et propriétés magnétiques de nanoparticules d'alliage de FePt", Thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourier, Grenoble (2007).
- [del07] M. Delalande, P.R. Marcoux, P. Reiss, et Y. Samson, J. Mater. Chem **17**, 1579 (2007).
- [dim94] D.A. Dimitrov et G.M. Wisin, Phys. Rev. B **50**, 3077 (1994).

## Références

- [dmi06] O. Dmitrieva, M. Acet, G. Dumpich, J. Kästner, C. Antoniak, M. Farle, et K. Fauth, J. Phys. D : Appl. Phys 39, 4741 (2006).
- [dob05] A.N. Dobrynin, D.N. Ievlev, K. Temst, P. Lievens, J. Margueritat, J. Gonzalo, C.N. Afonso, S.Q. Zhou, A. Vantomme, E. Piscopiello, et G. Van Tendeloo, Appl. Phys. Lett. 87, 012501 (2005).
- [dob07] A.N. Dobrynin, K. Temst, P. Lievens, J. Margueritat, J. Gonzalo, C.N. Afonso, S.Q. Zhou, A. Vantomme, E. Piscopiello, et G. Van Tendeloo, J. Appl. Phys. 101, 113913 (2007).
- [dra88] H.J.G. Draaisma et W.J.M. de Jonge, J. Appl. Phys. 64, 3610 (1988).
- [dum06] F. Dumas-Bouchiat, H.S. Nagaraja, F. Rossignol, C. Champeaux, G. Trolliard, A. Catherinot, et D. Givord, J. Appl. Phys. 100, 064304 (2006).
- [dur01] V. Dureuil, C. Ricolleau, M. Gandais, et C. Grigis, Eur. Phys. J. D 14, 83 (2001).
- [eas02] D.A. Eastham, P.M. Denby, A. Harrison, I.W. Kirkman, et A.G. Whittaker, J. Phys.: Condens. Matter 14, 605 (2002).
- [fas98] J. Fassbender, G. Güntherodt, C. Mathieu, B. Hillebrands, R. Jungblut, J. Kohlhepp, M.T. Johnson, D.J. Roberts, et G.A. Gehring, Phys. Rev. B 57, 5870 (1998).
- [fie04] A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden, et G. Meijer, Phys. Rev. Lett. 93, 023401 (2004).
- [fie05] A. Fielicke, C. Ratsch, G. von Helden, et G. Meijer, J. Chem. Phys. 122, 091105 (2005).
- [gam03] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S.S. Dhesi, C. Graziosi, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P.H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, et H. Brune, Science 300, 1130 (2003).
- [gam04] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M.C. Malagoli, S. Rusponi, P. Ohresser, W. Eberhardt, C. Carbone, et K. Kern, Phys. Rev. Lett. 93, 077203 (2004).
- [gam05] P. Gambardella, S. Rusponi, T. Cren, N. Weiss, et H. Brune, C. R. Physique 6, 75 (2005).
- [gan89] G. Ganteför, G. Bröker, E. Holub-Krappe, et A. Ding, J. Chem. Phys. 91, 7972 (1989).
- [gan93] S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, C.M. Sorensen, et K.J. Kablunde, J. Appl. Phys. 73, 6964 (1993).
- [gar03] M. Dimia et n H. Kachkachi, Phys. Rev. Lett. 90, 065504 (2002).
- [gay87] J.G. Gay et R. Richter, J. Appl. Phys. 61, 3362 (1987).
- [gra76] C.G. Granqvist et R.A. Buhrmann, J. Appl. Phys. 47, 2200 (1976).
- [ges98] J. Geshev, A.D.C. Viegas, et J.E. Schmidt, J. Appl. Phys. 84, 1488 (1998).
- [ges99] J. Geshev, M. Mikhov, et J.E. Schmidt, J. Appl. Phys. 85, 7321 (1999).
- [ges00] J. Geshev, L.G. Pereira, J.E. Schmidt, et M. Mikhov, J. Appl. Phys. 90, 6243 (2001).
- [gök01] N.J. Gökemeijer, R.L. Penn, D.R. Veblen et C.L. Chien, Phys. Rev. B 63, 174422 (2001).
- [gro08] I. Groza, "Transport measurements with nanometric magnetic clusters", Rapport de stage de Maîtrise, Université West Timisoara (2008).
- [gut00] T. Gutjahr-Löser, D. Sander, et J. Kirschner, J. Magn. Magn. Mater. 220, L1 (2000).
- [hab92] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, et Y. Thurner, J. Vac. Sci. Technol. A 10, 2366 (1992).
- [hab95] H. Haberland, Z. Insepov, et M. Moseler, Phys. Rev. B 51, 11061 (1995).
- [hal97] S.G. Hall, M.B. Nielsen, A.W. Robinson, et R.E. Palmer, Rev. Sci. Instrum. 68, 3335 (1997).
- [hal98] S.V. Halilov, A.Y. Perlov, P.M. Oppeneer, A.N. Yaresko, et V.N. Antonov, Phys. Rev. B 57, 9557 (1998).
- [han58] M. Hansen, "The constitution of binary alloys", McGraw-Hill, New-York (1958).
- [hec77] M. Hecq, A. Hecq, et J. van Cakenberghe, Thin Solid Films 42, 97 (1977).
- [hen99] J. Henk, A.M.N. Niklasson, et B. Johansson, Phys. Rev. B 59, 9332 (1999).
- [har89] W.A. Harrison, "Electronic structure and the properties of solids", Dover (1989).
- [hic96] B.J. Hickey, M.A. Howson, D. Greig, et N. Wiser, Phys. Rev. B 53, 32 (1996).
- [hih98] T. Hihara et K. Sumiyama, J. Appl. Phys. 84, 5270 (1998).
- [hil96] B. Hillebrands, J. Fassbender, R. Jungblut, G. Güntherodt, D.J. Roberts, et G.A. Gehring, Phys. Rev. B 53, 10548 (1996).
- [hoh94] G.F. Hohl, T. Hihara, M. Sakurai, T. Oishi, K. Wakoh, K. Sumiyama, et K. Suzuki, Jpn J. Appl. Phys. 33, 1509 (1994).
- [igl08] O. Iglesias, A. Labarta, et X. Batle, J. Nanosci. Nanotechnol. 8, 2761 (2008).
- [ino69] S. Ino, J. Phys. Soc. Jpn 27, 941 (1969).
- [ino96] J. Inoue et S. Maekawa, Phys. Rev. B 53, R11927 (1996).
- [jam01a] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, et A. Pérez, Phys. Rev. Lett. 86, 4676 (2001).
- [jam01b] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, et A. Pérez, J. Magn. Magn. Mater. 226, 1833 (2001).
- [jam04] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez et D. Mailly, Phys. Rev. B 69, 024401 (2004).
- [jon94] W.J.M. de Jonge, P.J.H. Bloemens, et F.J.A. den Broeder, "Experimental Investigation of Magnetic Anisotropy", in "Ultrathin Magnetic Structures I", J.A.C. Bland et B. Heinrich éd., Springer-Verlag (1994).
- [jul75] M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).
- [kac02] H. Kachkachi et M. Dimian, Phys. Rev. B 66, 174419 (2002).
- [kac06] H. Kachkachi et E. Bonnet, Phys. Rev. B 73, 224402 (2006).
- [kit97] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, et M. Tanaka, Phys. Rev. B 56, 13849 (1997).
- [koc96] R. Koch, M. weber, et K. Rieder, J. Magn. Magn. Mater. 159, L11 (1996).
- [koc05] S. A. Koch, G. Palasantzas, T. Vystavel, J. Th.M. De Hosson, C. Binns, et S. Louch, Phys. Rev. B 71, 085410 (2005).
- [kni92] M.B. Knickelbein et W.C.J. Menezes, J. Phys. Chem. 96, 6611 (1992).

- [kod97] R. Kodama, A.E. Berkowitz, E. McNiff, et S. Foner, J. Appl. Phys. **81**, 5552 (1997).
- [kra75] A.P. Cracknell, *"Magnetism in Crystalline Materials: Application of the Theory of Groups of Cambiant Symmetry"*, Pergamon Press (1975).
- [laa98] G. van der Laan, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 3239 (1998).
- [lab02] Y. Labaye, O. Crisan, L. Berger, J.M. Grenèche, et J.M.D. Coey, J. Appl. Phys. **91**, 8715 (2002).
- [lar94] J.M. MacLaren et R.H. Victora, J. Appl. Phys. **76**, 6069 (1994).
- [laz03] B. Lazarovits, L. Szunyogh, et P. Weinberger, Phys. Rev. B **67**, 024415 (2003).
- [les89] D. Lessen et P.J. Brucat, J. Chem. Phys. **90**, 6301 (1989).
- [ler06] D. Le Roy, "Magnétisme d'agrégats NiCu", Projet de fin d'études, INSA Rennes (2006).
- [liu93] A.Y. Liu et D.J. Singh, Phys. Rev. B **47**, 8515 (1993).
- [liu01] S.R. Liu, H.J. Zhai, et L.S. Wang, Phys. Rev. B **64**, 153402 (2001).
- [liu05] P. Liu, Y. Huan, Y. Zhang, M.J. Bonder, G.C. Hadjipanayis, D. Vlachos, et S.R. Deshmukh, J. Appl. Phys. **97**, 10J303 (2005).
- [lui02] F. Luis, J.M. Torres, L.M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fetta, et A. Vaurès, Phys. Rev. B **65**, 094409 (2002).
- [lui06] F. Luis, J. Bartolomé, F. Bartolomé, M.J. Martínez, L.M. García, F. Petroff, C. Deranlot, F. Wilhelm, et A. Rogalev, J. Appl. Phys. **99**, 08G705 (2006).
- [lop05] A.F. Lopeandía, Ll. Cerdó, M.T. Clavaguera-Mora, L.R. Arana, K.F. Jensen, et J. Rodríguez-Viejo, Rev. Sci. Instrum. **76**, 065104 (2005).
- [lop07] A.F. Lopeandía, E. León-Gutierrez, J. Rodríguez-Viejo, F.J. Muñoz, Microel. Eng. **84**, 1288 (2007).
- [mar91] T.P. Martin, U. Naeh, T. Bergmann, H. Goehlich, et T. Lange, Chem. Phys. Lett. **183**, 119 (1991).
- [mas95] V. Masheva, J. Geshev, et M. Mikhov, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 371 (1995).
- [mat86] M. Matsuo, K. Ono, et T. Inukai, Appl. Phys. Lett. **49**, 977 (1986).
- [mel93] P. Mélinon, G. Fuchs, B. Cabaud, A. Hoareau, P. Jensen, V. Paillard, et M. Treilleux, Journal de Physique I **3**, 1585 (1993).
- [mel95] P. Mélinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J.P. Perez, J. Tuaillon, M. Broyer, J.L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard, et J. Lermé, Int. J. Mod. Phys. B **9**, 339 (1995).
- [met01] R.P. Methling, V. Senz, E.D. Klinkenberg, T. Diederich, J. Tiggesbäumker, G. Holzhüter, J. Bansmann, et K.H. Meiwes-Broer, Eur. Phys. J. D **16**, 173 (2001).
- [mil88] D.R. Miller, *"Free jet sources"*, in *"Atomic and molecular beam methods"*, Oxford University Press (1988).
- [mil90] P. Milani et W.A. de Heer, Rev. Sci. Instrum. **61**, 1836 (1990).
- [mil91] P. Milani et W. de Heer, Phys. Rev. B **44**, 8346 (1991).
- [mil98] Y.T. Millev, R. Skomski, et J. Kirschner, Phys. Rev. B **58**, 6305 (1998).
- [min96] S. Minemoto, A. Terasaki, et T. Kondow, J. Chem. Phys. **104**, 5770 (1996).
- [mor03] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont, et F. La Rizza, Eur. Phys. J. D **24**, 287 (2003).
- [mor04] R. Morel, A. Brenac, et C. Portemont, J. Appl. Phys. **95**, 3757 (2004).
- [mor07] R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, T. Deutsch, et L. Notin, J. Magn. Magn. Mater. **308**, 296 (2007).
- [mot97] C. Mottet, G. Tréglia, B. Legrand, Surf. Sci. **383**, L719 (1997).
- [nak98] N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Iio, T. Katayama, M. Nývlt, et Y. Suzuki, Phys. Rev. Lett. **81**, 5229 (1998).
- [nee54] L. Néel, J. Phys. Radium **12**, 255 (1954).
- [noa03] T.C.Q. Noakes, P. Bailey, et G. van der Laan, Phys. Rev. B **67**, 153401 (2003).
- [nor87] J.A. Northby, J. Chem. Phys. **87**, 6166 (1987).
- [nun06] A.S. Núñez, R.A. Duine, P. Haney, et A.H. MacDonald, Phys. Rev. B **73**, 214426 (2006).
- [pai84] D.M. Paige, B. Szpunar, et B.K. Tanner, J. Magn. Magn. Mater. **44**, 239 (1984).
- [pau82] R. Pauthenet, J. Appl. Phys. **53**, 8187 (1982).
- [pel94] M. Pellarin, B. Baguenard, J.L. Vialle, J. Lermé, M. Broyer, J. Miller, et A. Pérez, Chem. Phys. Lett. **217**, 349 (1994).
- [pen98] D.L. Peng, K. Sumiyama, S. Yamamuro, T. Hihara, et T.J. Konno, Appl. Phys. Lett. **74**, 76 (1998).
- [pen99] D.L. Peng, K. Sumiyama, T.J. Konno, T. Hihara, et S. Yamamuro, Phys. Rev. B **60**, 2099 (1999).
- [per95] J.P. Perez, V. Dupuis, J. Tuaillon, A. Perez, V. Paillard, P. Melinon, M. Treilleux, L. Thomas, B. Barbara, et B. Bouchet-Fabre, J. Magn. Magn. Mater. **145**, 74 (1995).
- [pet98] C. Petit, M.P. Pileni, et A. Taleb, Adv. Mater. **10**, 259 (1998).
- [por06a] C. Portemont, "Étude de l'anisotropie d'échange dans des agrégats de cobalt nanométriques", Thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourier, Grenoble (2006).
- [por06b] C. Portemont, R. Morel, A. Brenac, et L. Notin, J. Appl. Phys. **100**, 033907 (2006).
- [por08] C. Portemont, R. Morel, W. Wernsdorfer, D. Mailly, A. Brenac, et L. Notin, Phys. Rev. Lett. soumis pour publication (2008).
- [qia97] Y. Qiang, Thèse de doctorat, Université de Freiburg (1997).
- [rau07] C. Raufast, "Étude par magnétométrie à micro-SQUID d'agrégats à base de cobalt", Thèse de Doctorat, Université Claude-Bernard, Lyon (2007).
- [raz97] S.S.A. Razee, J.B. Staunton, et F.J. Pinski, Phys. Rev. B **56**, 8082 (1997).
- [reb72] J.P. Rebouillat, IEEE Trans. Magn. **8**, 630 (1972).
- [res98] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, et B. Chaudret, Phys. Rev. B **57**, 2925 (1998).
- [rod03] J.L. Rodríguez-López, F. Aguilera-Granja, K. Michaelian, et A. Vega, Phys. Rev. B **67**, 174413 (2003).
- [roh06a] S. Rohart, C. Raufast, L. Favre, E. Bernstein, E. Bonnet, et V. Dupuis, Phys. Rev. B **74**, 104408 (2006).

- [roh06b] S. Rohart, V. Repain, A. Tejada, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, J. Ferré, et S. Rousset, Phys. Rev. B 73, 165412 (2006).
- [rol07] G. Rollmann, M.E. Gruner, A. Hucht, R. Meyer, P. Entel, M.L. Tiago, et J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. 99, 083402 (2007).
- [san99] D. Sander, Rep. Prog. Phys. 62, 809 (1999).
- [sat80] K. Sattler, J. Mühlbach, et E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. 45, 821 (1980).
- [shi04] A.B. Shick, F. Máka, et P.M. Oppeneer, Phys. Rev. B 69, 212410 (2004).
- [sie90] H. R. Siekmann, Ch. Lüder, J. Faehrmann, H. O. Lutz, et K. H. Meiwes-Broer, Z. Phys. D 20, 417 (1990).
- [sku03] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, et J. Nogués, Nature 423, 850 (2003).
- [sol82] J.M. Soler, N. García, O. Echt, K. Sattler, et E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. 49, 1857 (1982).
- [sri98] P. Srivastava, F. Wilhelm, A. Ney, M. Farle, H. Wende, N. Haack, G. Ceballos, et K. Baberschke, Phys. Rev. B 58, 5701 (1998).
- [sta02] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, et E.F. Wassermann, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 704, W5.7 (2002).
- [sto48] E. Stoner et E. Wohlfarth, Phil. Trans. R. Soc. A 240, 599 (1948).
- [sto99] J. Stöhr, J. Magn. Magn. Mater. 200, 470 (1999).
- [sto06] J. Stöhr et H.C. Siegman, "Magnetism: From fundamentals to nanoscale Dynamics", éd. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2006).
- [sub95] S. Subramanian, X. Liu, R.L. Stamps, R. Sooryakumar, et G.A. Prinz, Phys. Rev. B 52, 10194 (1995).
- [sun92] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, et A. Moser, Science 287, 1989 (1992).
- [suz94] T. Suzuki, D. Weller, C.-A. Chang, R. Savoy, T. Huang, B.A. Gurney, et V. Speriosu, Appl. Phys. Lett. 64, 2736 (1994).
- [suz95] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Morita, et H. Fujimori, J. Alloys Comp. 224, 232 (1995).
- [tak93] H. Takahashi, S. Tsunashima, S. Iwata, et S. Uchiyama, J. Magn. Magn. Mater. 126, 282 (1993).
- [tan61] P.E. Tannenwald et R. Weber, Phys. Rev. 121, 715 (1961).
- [tan07] Xiao-Li Tang, Huai-Wu Zhang, Hua Su, Zhi-Yong Zhong, et Yu-Lan Jing, Appl. Phys. Lett. 91, 122504 (2007).
- [thi96] J. Thiele, C. Boeglin, K. Hricovini, et F. Chevrier, Phys. Rev. B 53, 11934 (1996).
- [tej05] A. Tejada, G. Baudot, V. Repain, S. Rousset, J. Ferré, J.P. Jamet, A. Thiaville, et L. Barbier, Europhys. Lett. 71, 117 (2005).
- [ter82] J. Tersoff et L.M. Falicov, Phys. Rev. B 26, 6186 (1982).
- [tho95] L. Thomas, J. Tuillon, J.P. Pérez, V. Dupuis, A. Pérez, et B. Barbara, J. Magn. Magn. Mater. 140–144, 437 (1995).
- [tis95] M. Tisher, O. Hjortstam, D. Arvanitis, J. Hunter Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J.M. Wills, B. Johansson, et O. Eriksson, Phys. Rev. Lett. 75, 1602 (1995).
- [try95] J. Trygg, B. Johansson, O. Eriksson, et J.M. Wills, Phys. Rev. Lett. 75, 2871 (1995).
- [tra06] J. Tracy et M. Bawendi, Phys. Rev. B 74, 184434 (2006).
- [ujf96] B. Újfalussy, L. Szunyogh, P. Bruno, et P. Weinberger, Phys. Rev. Lett. 77, 1805 (1996).
- [ujf04] B. Újfalussy, B. Lazarovits, L. Szunyogh, G.M. Stocks, et P. Weinberger, Phys. Rev. B 70, 100404 (2004).
- [vah86] U. Vahalia, P.A. Dowben, et A. Miller, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 1675 (1986).
- [val08] G. Vallejo-Fernandez, L.E. Fernandez-Outon, et K. O'Grady, J. Phys. D.: Appl. Phys. 41, 112001 (2008).
- [vic91] R.H. Victora et J.M. MacLaren, J. Appl. Phys. 69, 5652 (1991).
- [vle37] J.H. Van Vleck, Phys. Rev. 52, 1178 (1937).
- [wak78] T. Wakiyama, H.A. Brooks, E.M. Gyorgy, K.J. Bachmann, et D. Brasen, J. Appl. Phys. 49, 4158 (1978).
- [wal01] N.R. Walker, R.R. Wright, P.E. Barran, H. Cox, et A.J. Stace, J. Chem. Phys. 114, 5562 (2001).
- [wan94] D.-S. Wang, R. Wu, et A.J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. 129, 237 (1994).
- [wan08] R.M. Wang, O. Dmitrieva, M. Farle, G. Dumpich, H.Q. Ye, H. Poppa, R. Kilaas, et C. Kisielowski, Phys. Rev. Lett. 100, 017205 (2008).
- [wed99] G. Wedler, J. Walz, A. Greuer, et R. Koch, Phys. Rev. B 60, R11313 (1999).
- [wei05] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejada, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, et H. Brune, Phys. Rev. Lett. 95, 157204 (2005).
- [wei07a] Z. Wei, A.S. Nunez, P.M. Haney, R.A. Duine, J. Bass, A.H. MacDonald, et M. Tsoi, Phys. Rev. Lett. 98, 116603 (2007).
- [wei07b] M. Weisheit, S. Fähler, A. Marty, Y. Souche, C. Poinson, et D. Givord, Science 315, 349 (2007).
- [wel94a] D. Weller, G.R. Harp, R.F.C. Farrow, A. Cebollada, et J. Sticht, Phys. Rev. Lett. 72, 2097 (1994).
- [wel94b] D. Weller, Y. Wu, M.G. Samant, B.D. Hermsmeier, et C. Chappert, Phys. Rev. B 49, 12888 (1994).
- [wer97] W. Wernsdorfer, E. Bonet-Orozco, K. Haselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, et D. Mailly, Phys. Rev. Lett. 78, 1791 (1997).
- [wer01] W. Wernsdorfer, Adv. Chem. Phys. 118, 99 (2001).
- [woo01] S.I. Woods, J.R. Kirtley, S. Sun, et R.H. Koch, Phys. Rev. Lett. 87, 137205 (2001).
- [wu96] R. Wu et A.J. Freeman, J. Appl. Phys. 79, 6209 (1996).
- [wu98] R.Q. Wu, L.J. Chen, A. Shick, et A.J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. 177–181, 1216 (1998).
- [wul01] W. Wulfhekel, T. Gutjahr-Löser, F. Zavaliche, D. Sander, et J. Kirschner, Phys. Rev. B 64, 144422 (2001).
- [xie04] Y. Xie et J.A. Blackman, J. Phys.: Condens. Matter 16, 3163 (2004).
- [xu05] Y.H. Xu, S. Hosein, J.H. Judy, et J.P. Wang, J. Appl. Phys. 97, F915 (2005).
- [yak07] K. Yakushiji, S. Mitani, F. Ernult, K. Takanishi, et H. Fujimori, Phys. Rep. 451, 1 (2007).
- [yam98] S. Yamamuro, K. Sumiyama, M. Sakurai, et K. Suzuki, Supramol. Sc. 5, 239 (1998).

## Annexes

### A. MODELE CINETIQUE POUR LA CROISSANCE D'AGREGATS

Il n'existe pas, à ce jour, de modèle permettant d'anticiper la distribution de taille pour une cible de composition donnée, avec un jeu de paramètres de source donné. Le problème est trop compliqué, il met en jeu trop de paramètres, tant macroscopiques que microscopiques. Nous croyons cependant utile d'introduire ici brièvement la théorie cinétique de la nucléation et croissance d'agrégats, dans la mesure où elle permet de pointer quelles sont les données du problème. Il existe sur ce sujet de nombreuses revues et monographies<sup>3,4,5</sup>, les exposés les plus pédagogiques étant ceux de Hettema et McFeaters<sup>6</sup> et de Villarica<sup>7</sup>.

Le modèle cinétique pour la nucléation et la croissance d'agrégats repose sur les équations de Smoluchowski<sup>8</sup>, qui décrivent l'évolution dans le temps du nombre  $n_k$  d'agrégats de taille  $k$ , que l'on notera  $A_k$  :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K(i,j) n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K(i,k) n_i. \quad [A.1]$$

Le premier terme de droite décrit l'ensemble des processus où on a création d'agrégats  $A_k$ , résultat de la combinaison d'agrégats  $A_i$  et  $A_j$ . Pour un couple  $i$  et  $j$  donné, ce taux de croissance est proportionnel aux nombres d'agrégats  $n_i$  et  $n_j$ , de même qu'à une constante de réaction  $K(i,j)$ .  $K(i,j)$ , qui a les dimensions d'une fréquence, est le nombre de collisions efficaces entre agrégats par unité de temps. Le second terme décrit l'ensemble des processus où on a destruction d'agrégats  $A_k$  suite à la réaction avec des agrégats  $A_i$ .

Les constantes de réactions  $K(i,j)$  décrivent la globalité du processus de croissance. Elles prennent en compte deux aspects :

- 1) Un aspect macroscopique : le mouvement, la circulation des espèces dans le mélange, qui varie selon la taille et la masse des agrégats, leur température, la géométrie du milieu où ils évoluent, la densité des gaz, etc.
- 2) Un aspect microscopique : la section efficace de collision, qui varie selon les énergies - thermiques et cinétiques - des agrégats, selon leur structure, selon la nature des interactions en jeu (collisions de sphères dures, capture via réactions chimiques sur des sites spécifiques, collisions entre espèces chargées et/ou neutres etc.).

Les cas les plus souvent étudiés sont ceux où la forme générale des constantes de réactions permet d'écrire leur comportement d'échelle en fonction de la taille des agrégats<sup>7,9</sup>. Par exemple, si pour un cas considéré il est possible d'écrire une relation du type

$$K_{\lambda_i, \lambda_j} \propto \lambda^{2\omega} K_{ij}, \quad [A.2]$$

la seule valeur de  $\omega$  caractérise l'évolution du système, puisque au temps longs la distribution de tailles  $n_k$  tend vers l'expression suivante

$$n_k \rightarrow \gamma k^a e^{-b(t)k}, \quad [A.3]$$

où  $\gamma$  est une constante,  $a$  est égal à  $-2\omega$ , et  $b$  varie en fonction du temps selon

$$b \propto t^{1/(2\omega-1)}. \quad [A.4]$$

<sup>3</sup> D.T. Wu, "Nucleation Theory", in "Solid State Physics", vol. 50, H. Ehrenreich et F. Spaepen éd., Academic Press, San Diego (1997).

<sup>4</sup> J.W. Christian, "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", 2<sup>ème</sup> éd., Pergamon Press, Oxford (1975).

<sup>5</sup> R.A. Sigsbee, in "Nucleation", A.C. Zettlemoyer éd., p. 151, Marcel Dekker, New-York (1969).

<sup>6</sup> H. Hettema et J.S. McFeaters, J. Chem. Phys. **105**, 2816 (1996).

<sup>7</sup> M. Villarica, J.M. Casey, J. Goodisman, et J. Chaiken, J. Chem. Phys. **98**, 4610 (1993).

<sup>8</sup> M. v. Smoluchowski, Phys. Z. **17**, 585 (1917).

<sup>9</sup> R. Jullien, New J. Chem. **14**, 239 (1990).

Les distributions de tailles sont qualitativement très différentes selon la valeur de  $\omega$ . Dans le cas où il est positif et inférieur à 1/2, la distribution de tailles est toujours maximale à  $A_I$ , même aux temps très longs, et décroît de façon exponentielle. Dans le cas où  $\omega$  est supérieur à 1/2 la distribution de taille s'inverse aux temps très long avec, à terme, dans le cas où le système est fermé, constitution d'un agrégat unique contenant toutes les particules (limite de gelation). Par contre, pour  $\omega$  négatif, le maximum de la distribution évolue vers des tailles de plus en plus grandes. Dans ce dernier cas la distribution de tailles est similaire, aux temps longs, à la distribution de tailles log-normale<sup>7,9</sup>

$$n_k \propto e^{-[(\ln k - \ln c)/\sigma]^2}, \quad [\text{A.5}]$$

qui est très souvent utilisée pour décrire les résultats expérimentaux. Ces mêmes auteurs ont aussi démontré que  $k_m$ , la taille d'agrégat la plus probable pour une distribution donnée, vaut

$$k_m = \frac{a}{b}, \quad [\text{A.6}]$$

alors que  $\langle k \rangle$ , la valeur moyenne de  $k$ , vaut pour sa part

$$\langle k \rangle \approx \frac{a+1}{b}, \quad [\text{A.7}]$$

ce qui permet d'écrire

$$\frac{\langle k \rangle}{k_m} = \frac{2\omega - 1}{2\omega}. \quad [\text{A.8}]$$

Cette relation permet de déterminer l'exposant  $\omega$  propre à un matériau – pour des conditions de nucléation données – par inspection de la distribution de tailles obtenue expérimentalement. Qualitativement, plus la distribution de taille est symétrique, plus la valeur absolue de  $\omega$  est élevée.

L'exposant  $\omega$  est aussi relié de façon tout à fait générale aux différents exposants – cinétiques ou géométriques – décrivant le système :

$$2\omega = \alpha + (d - d_w)/D, \quad [\text{A.9}]$$

avec  $d$  la dimension de l'espace,  $d_w$  la dimension fractale de la trajectoire des agrégats,  $D$  la dimension fractale de l'agrégat et  $\alpha$  l'exposant cinétique, caractéristique de la vitesse des particules ( $v_k \sim k^\alpha$ ).

Par inspection des résultats que nous obtenons, les distributions de tailles indiquent pour le cobalt des valeurs de  $\omega$  entre -1 et -2. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées pour des métaux<sup>3</sup>. Néanmoins, le modèle cinétique nous renseigne finalement assez peu sur les mécanismes de croissance dans notre source. Pour cela, il nous faudrait au minimum décrire la circulation des espèces dans le mélange de gaz et décrire un peu plus précisément la thermalisation des agrégats par collision avec l'argon. Des travaux récents, où de tels calculs sont effectués par simulation numérique, permettent de mieux rendre compte des conditions réelles de croissance, par exemple en considérant de façon explicite la géométrie de la source et les vitesses initiales des gaz<sup>6,10,11,12</sup>. Ces simulations permettent, par exemple, d'expliquer les distributions de taille bi-modales souvent observées, mais ne constituent pas encore un outil utilisable pour tester une configuration de source ou prévoir la taille des agrégats obtenus avec une cible de composition donnée<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> H. Mizuseki, Ying Jin, Y. Kawazoe, et L.T. Wille, J. Appl. Phys. **87**, 6561 (2000).

<sup>11</sup> T. Watanabe et H. Kaburaki, Phys. Rev. E **56**, 1218 (1997).

<sup>12</sup> B. Briehl et H.M. Urbassek, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 256 (1999).

## B. REPRESENTATION DE L'ENERGIE D'ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE

### B.1. Cas cubique

La densité d'énergie magnétocristalline  $E_{mc}$  d'un cristal cubique peut s'écrire sur la base des harmoniques cubiques selon le développement suivant :

$$E_{MC} = K_0 + K_1 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + \\ + K_2 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 + K_3 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2)^2 + \dots \\ + K_4 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + \dots \quad [B.1]$$

Les différents termes de ce développement définissent autant de surfaces d'énergie d'anisotropie. Sur ces surfaces les minima et maxima indiquent les directions de facile et difficile aimantation. La forme de ces surfaces est représentée à la figure B.1 pour  $K$  positif et  $K$  négatif. Sur ces représentations l'amplitude des surfaces a été normalisée pour mettre en évidence le relief. Cependant, l'amplitude de la variation d'énergie décroît très rapidement pour les termes d'ordre supérieur : Dans le cas du terme d'ordre quatre, pour  $K_1$  positif, la barrière en énergie entre deux directions  $\langle 100 \rangle$  de facile aimantation vaut  $K_1/4$ , et l'énergie d'anisotropie dans la direction difficile  $\langle 111 \rangle$  vaut  $K_1/3$ . Dans le cas du terme d'ordre six, dont la topologie est similaire, la barrière en énergie n'est que de  $K_3/16$ . Les valeurs relatives de l'énergie d'anisotropie selon les direction principales de l'aimantation sont indiquées au tableau B.1. Pour les termes d'ordre quatre et huit les directions  $\langle 111 \rangle$  sont faciles ou difficiles, selon le signe de  $K$ , alors que les termes d'ordre six et dix présentent des plans  $\{100\}$  faciles ou difficiles selon que  $K$  est positif ou négatif. En pratique, les termes d'ordre supérieur n'introduisent que de faibles perturbations et il est très rare que la mesure permette de les mettre en évidence.

TABLEAU B.1. Valeurs relatives de l'anisotropie magnétocristalline en fonction de l'orientation de l'aimantation et du signe de  $K$ .

	$K_1$		$K_2$		$K_3$		$K_4$	
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
$\langle 100 \rangle$	0	1/3	0	1/27	0	1/9	0	1/81
$\langle 110 \rangle$	1/4	1/12	0	1/27	1/16	7/144	0	1/81
$\langle 111 \rangle$	1/3	0	1/27	0	1/9	0	1/81	0

### B.2. Cas hexagonal

Dans le cas où le cristal est de symétrie hexagonale la densité d'énergie anisotropie magnétocristalline s'écrit :

$$E_{MC} = K_0 + K_1 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2) + K_2 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2)^2 + K_3 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2)^3 + \\ + K_4 (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) \cdot (\alpha_x^4 - 14\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^4) + \dots \quad [B.2]$$

Les surfaces d'énergies associées à ce développement sont illustrées à la figure B.2. Les trois premiers termes, de symétrie cylindrique, définissent soit un axe facile perpendiculaire au plan de base ( $K$  positif) tel qu'observé dans le cobalt *hcp*, soit un plan de base de facile aimantation ( $K$  négatif) similaire à ce qui est observé dans le cobalt *dhcp*. A noter aussi que les amplitudes de variation d'énergie sont, contrairement au cas cubique, égales à  $K$  pour chacun des termes.



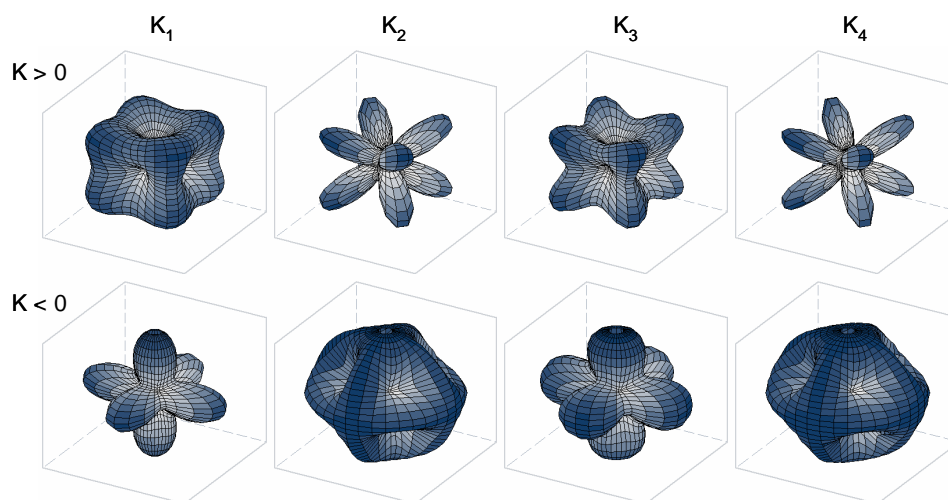


FIG. B.1. Surfaces d'énergie d'anisotropie magnétocristalline pour le cas cubique.

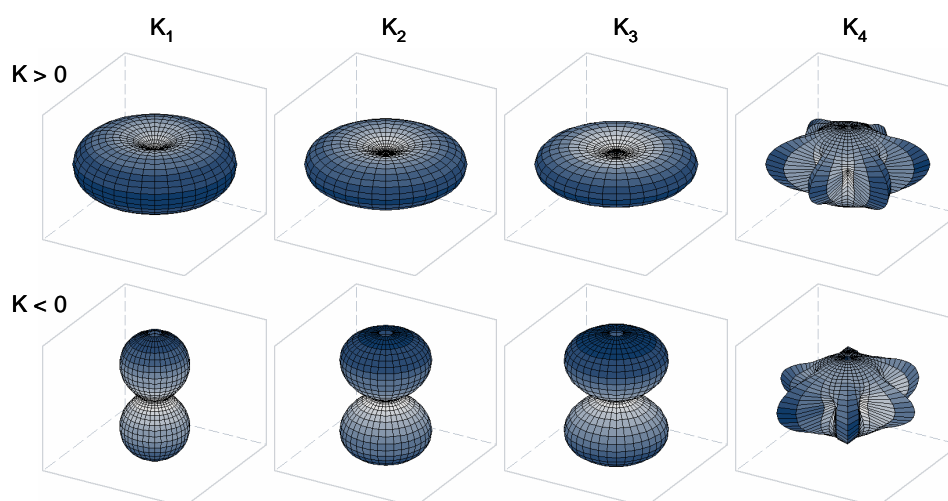
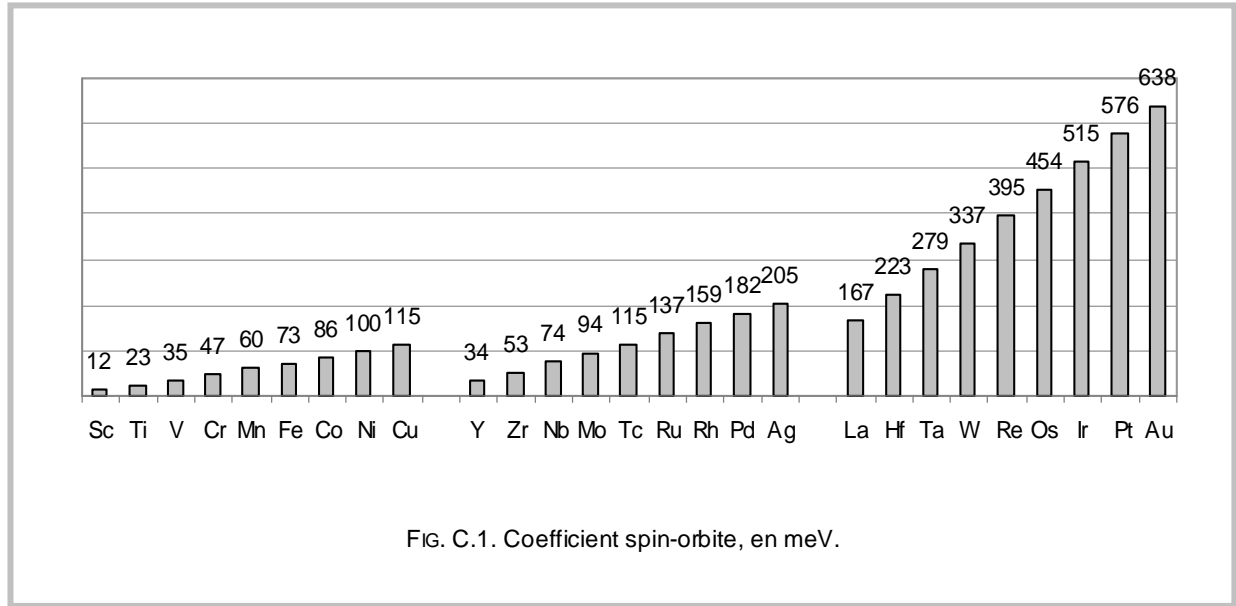


FIG. B.2. Surfaces d'énergie d'anisotropie magnétocristalline pour le cas hexagonal.

### C. COEFFICIENT SPIN-ORBITE

Le coefficient spin-orbite  $\zeta$  qui apparaît dans le calcul de l'anisotropie est la moyenne radiale de l'énergie d'interaction spin-orbite. Sa valeur peut aussi être extraite de la mesure des oscillations de Shubnikov – de Haas, via les coefficients Rashba et Dresselhaus. De façon générale  $\zeta$  est proportionnel à  $Z^2$ , si bien que, pour les métaux de transition, sa valeur varie d'un facteur 50. Les valeurs présentées à la figure C.1 sont tirées de Mackintosh<sup>13</sup>.



<sup>13</sup> A.R. Mackintosh et O.K. Andersen, "The electronic structure of transition metals", in "Electrons at the Fermi surface", Cambridge University Press (1980).

## D. ANISOTROPIE DE LIAISON

Selon le modèle de Bruno<sup>14</sup> et le modèle du champ de ligand de Wang<sup>15</sup>, l'anisotropie magnétique à l'interface entre deux matériaux peut être évaluée de façon empirique à partir de l'anisotropie de la liaison dans le plan et hors plan, via le rapport d'asymétrie  $\Omega$  entre les largeurs de bandes dans le plan et hors plan<sup>16</sup>. Le calcul de  $\Omega$  se fait en considérant les forces de liaisons tabulées par Harrison<sup>17</sup>. Si on note  $V_{dd\sigma}^{CoCo}$  et  $V_{dd\sigma}^{MM}$  les forces de liaison cobalt-cobalt et métal-métal, on écrit :

$$\Omega = \sqrt{\frac{V_{dd\sigma}^{MM}}{V_{dd\sigma}^{CoCo}}}, \quad [C.1]$$

avec

$$V_{dd\sigma} = \eta_{dd\sigma} \frac{\hbar^2 r_d^3}{m d^5}. \quad [C.2]$$

Dans cette dernière expression,  $\eta_{dd\sigma} = -16.2$  et  $r_d$  le rayon caractéristique des états  $d$ , propre chaque élément, tabulé par Harrison. Les valeurs de  $\Omega$ , dont la variation décrit qualitativement la valeur de l'anisotropie pour un ensemble de couples CoM, sont présentées à la figure D.1, en supposant une distance MM égale à celle du cobalt, 0.256 nm.

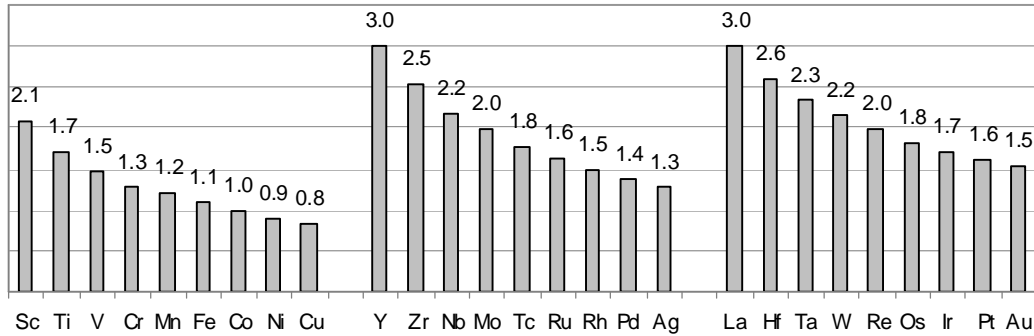


FIG. D.1. Rapport d'asymétrie  $\Omega$  pour des métaux en épitaxie avec le cobalt.

<sup>14</sup> P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989).

<sup>15</sup> D.-S. Wang, R. Wu, et A.J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. **129**, 237 (1994).

<sup>16</sup> J. Stöhr, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 470 (1999).

<sup>17</sup> W.A. Harrison, "Electronic structure and the properties of solids", Dover (1989).

## E. MODELE DE NEEL

### E.1. Formalisme

Le modèle de paire de Néel permet d'exprimer l'anisotropie magnétocristalline en l'absence de symétrie à longue portée, que ce soit à une surface ou du fait d'un désordre structurel ou chimique, ou encore d'une déformation. L'énergie en fonction de l'orientation de l'aimantation est calculée non pas globalement mais localement, pour chaque site atomique, par un développement sur la base des polynômes de Legendre de degré pair, en fonction de l'angle entre l'aimantation locale et le vecteur joignant chacun des sites voisins, tel que défini à la figure E.1. L'énergie totale est alors obtenue par une somme sur toutes les paires d'atomes.

Les expressions pour les polynômes de Legendre de degré pair sont les suivantes<sup>18</sup> :

$$\begin{aligned}
 L_0(\varphi) &= 1 \\
 L_2(\varphi) &= (1/2) \cdot (3 \cos^2 \varphi - 1) \\
 L_4(\varphi) &= (1/8) \cdot (35 \cos^4 \varphi - 30 \cos^2 \varphi + 3) \\
 L_6(\varphi) &= (1/16) \cdot (231 \cos^6 \varphi - 315 \cos^4 \varphi + 105 \cos^2 \varphi - 5) \\
 L_8(\varphi) &= (1/128) \cdot (6435 \cos^8 \varphi - 12012 \cos^6 \varphi + \\
 &\quad + 6930 \cos^4 \varphi - 1260 \cos^2 \varphi + 35)
 \end{aligned}
 \tag{E.1}$$

Pour exprimer l'anisotropie il n'est pas nécessaire de retenir les constantes de normalisation, non plus que le premier terme constant. On utilisera :

$$\begin{aligned}
 L_2(\varphi) &= \cos^2 \varphi \\
 L_4(\varphi) &= \cos^4 \varphi - (6/7) \cos^2 \varphi \\
 L_6(\varphi) &= \cos^6 \varphi - (11/15) \cos^4 \varphi + (5/11) \cos^2 \varphi \\
 L_8(\varphi) &= \cos^8 \varphi - (28/15) \cos^6 \varphi + (14/13) \cos^4 \varphi - \\
 &\quad - (28/143) \cos^2 \varphi
 \end{aligned}
 \tag{E.2}$$

L'énergie d'anisotropie s'exprime par la somme suivante, avec  $L$ ,  $Q$  et  $R$  des constantes à déterminer<sup>19</sup> :

$$E = \sum_{i,j} L \cdot L_2(\varphi_{ij}) + \sum_{i,j} Q \cdot L_4(\varphi_{ij}) + \sum_{i,j} R \cdot L_6(\varphi_{ij}) + \dots
 \tag{E.3}$$

### E.2. Anisotropie de surface, anisotropie magnétoélastique

Le formalisme de paires est bien adapté à l'étude des matériaux présentant une surface, une déformation, ou tout autre forme de brisure de symétrie qui rend inapplicable le modèle de Akulov. La principale difficulté d'utilisation reste cependant la détermination des différents paramètres, qui sont à priori inconnus.

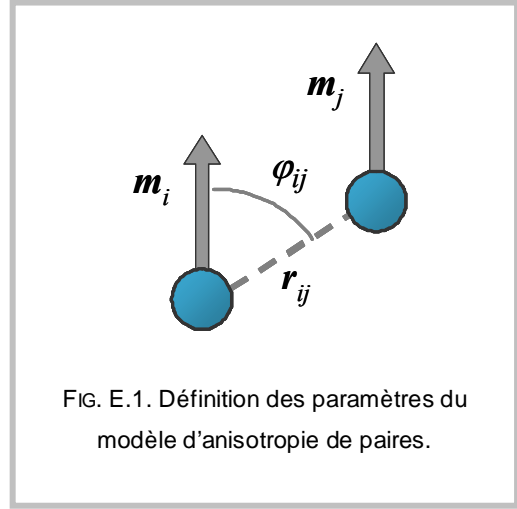


FIG. E.1. Définition des paramètres du modèle d'anisotropie de paires.

<sup>18</sup> G. Arfken, "Mathematical methods for physicists", Academic Press (Orlando) 1985.

<sup>19</sup> L. Néel, J. Phys. Radium 12, 255 (1954).

Ainsi, le premier terme de E.3, dipolaire, s'annule par sommation dans un environnement cubique. Néel indique cependant comment il est associé à une anisotropie de surface et comment il peut être relié à l'anisotropie magnétoélastique, en considérant que le paramètre  $L$  est fonction de la distance entre les sites :

$$L(r_{ij}) = L(r_0) + \left( \frac{dL}{dr_0} \right) r_0 e_{ij}, \quad [E.4]$$

Avec  $e_{ij}$  la déformation par rapport à l'équilibre de la distance entre  $i$  et  $j$ . Selon le raisonnement de Néel la valeur de  $L(r_{ij})$  est obtenue à partir des coefficients magnétoélastiques, prenant en compte la symétrie générale du cristal considéré. Les deux termes ainsi obtenus décriront, pour le premier, l'anisotropie de surface qui apparaît alors comme la simple conséquence de la brisure de symétrie et, pour le second, l'anisotropie magnétoélastique proprement dite. Les valeurs des paramètres, dans le cas où la somme est limitée aux seuls premiers voisins, sont portées au tableau E.1.

### E.3. Anisotropie magnétocristalline

Les termes de [E.3] d'ordre supérieur à 2 permettent d'exprimer l'anisotropie magnétocristalline d'un matériau cubique. Si la somme est limitée à  $L_4$ , prenant en compte les seuls premiers voisins, on obtient en choisissant les bonnes valeurs de paramètres  $Q$  une description équivalente à celle donnée par  $E_{MC} = K_1 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2)$ . Par contre en sommant sur  $L_4$  et  $L_6$ , toujours avec le bon choix de paramètres, il est possible d'obtenir une description complète à l'ordre 6 de l'anisotropie cubique, équivalente à  $E_{MC} = K_1 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + K_2 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2$ .

D'autre part, puisque les polynômes sont à la fin sommés, il est possible pour alléger les calculs de remplacer les polynômes de Legendre par une suite de cosinus de degrés pair. L'énergie s'exprime alors selon :

$$E = \sum_{i,j} L' \cos^2(\varphi_{i,j}) + \sum_{i,j} Q' \cos^4(\varphi_{i,j}) + \sum_{i,j} R' \cos^6(\varphi_{i,j}). \quad [E.5]$$

La valeur des paramètres permettant l'équivalence avec le modèle de Akulov est donnée au tableau E.2.

### E.4. Extension à une somme sur les seconds voisins

Les 6 seconds voisins dans un réseaux *fcc* sont situées en (100) (-100) (010) (0-10) (001) (00-1), soient les positions des premiers voisins dans un réseau cubique simple. De ce fait, le calcul en terme de polynômes de Legendre est tout aussi exact. Pour une somme sur le seul polynôme de Legendre  $L_4$  étendue aux seconds voisins, l'énergie magnétocristalline d'ordre 4 est obtenue en posant  $Q = -K_I$ .

Réciproquement, les 12 seconds voisins dans un réseau cubique simple sont situées aux mêmes positions que les premiers voisins d'un cubique faces centrées. Encore ici, avec  $Q = -K_I$  le calcul de Legendre est exact. On trouve ainsi qu'en sommant sur les premiers *et* seconds voisins le modèle de Néel traite indifféremment, et correctement, les symétries *fcc* et *sc*.

Pour un réseau *bcc*, dont les seconds voisins sont sur les sites premiers voisins du cubique simple, la somme sur  $L_4$  est exacte si  $Q = -9/2 K_I$ . La valeur des coefficients pour une somme étendue aux seconds voisins est donnée au tableau E.3.

TABLEAU E.1. Valeurs des paramètres du modèle de paire de Néel pour les anisotropies de surface et magnéto-élastiques.

	$L(r_0)$	$\left(\frac{dL}{dr_0}\right) r_0$
<i>sc</i>	$\frac{B_2}{2}$	$B_1$
<i>bcc</i>	$\frac{3B_1}{8}$	$\frac{-3B_1 + 9B_2}{8}$
<i>fcc</i>	$\frac{2B_1 - B_2}{4}$	$\frac{-2B_1 + 3B_2}{2}$

TABLEAU E.2. Valeurs des paramètres du modèle de paires pour une somme sur les seuls premiers voisins (prenant en compte le facteur ½ pour éviter les doubles sommes).

	$Q \cdot L_4$	$Q \cdot L_4 + R \cdot L_6$	
	$Q$	$Q$	$R$
<i>sc</i>	$-K_1/2$	$-(1/2) \cdot (K_1 + K_2/11)$	$K_2/3$
<i>bcc</i>	$(9/16) \cdot K_1$	$(9/16) \cdot (K_1 + K_2/11)$	$(9/64) \cdot K_2$
<i>fcc</i>	$K_1$	$K_1 + K_2/11$	$-(4/39) \cdot K_2$
	$Q' \cdot \cos^4$	$Q' \cdot \cos^4 + R' \cdot \cos^6$	
	$Q'$	$Q'$	$R'$
<i>sc</i>	$-K_1/2$	$-(1/2) \cdot (K_1 + K_2/11)$	$K_2/3$
<i>bcc</i>	$(9/16) \cdot K_1$	$(9/16) \cdot (K_1 + K_2/4)$	$(9/64) \cdot K_2$
<i>fcc</i>	$K_1$	$K_1 + (3/13) \cdot K_2$	$-(4/39) \cdot K_2$

TABLEAU E.3. Valeurs des paramètres du modèle de paires pour une somme sur les premiers et seconds voisins (prenant en compte le facteur ½ pour éviter les doubles sommes).

	$Q \cdot L_4$	$Q \cdot L_4 + R \cdot L_6$	
	$Q$	$Q$	$R$
<i>cs</i>	$-K_1$	$-(K_1 + K_2/11)$	$-(4/27) \cdot K_2$
<i>bcc</i>	$-(9/2) \cdot K_1$	$-(9/2) \cdot (K_1 + K_2/61)$	$(9/91) \cdot K_2$
<i>fcc</i>	$-K_1$	$-(K_1 + K_2/11)$	$-(4/27) \cdot K_2$
	$Q' \cdot \cos^4$	$Q' \cdot \cos^4 + R' \cdot \cos^6$	
	$Q'$	$Q'$	$R'$
<i>cs</i>	$-K_1$	$-K_1 + K_2/9$	$-(4/27) \cdot K_2$
<i>bcc</i>	$-(9/2) \cdot K_1$	$-(9/2) \cdot (K_1 + 11 K_2/91)$	$(9/91) \cdot K_2$
<i>fcc</i>	$-K_1$	$-K_1 + K_2/9$	$-(4/27) \cdot K_2$